MAR 29 1921
CHEMICAL LIBRARY
UNIV. OF MICH.

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

CHEMICAL LIBRARY
MAR 29 1921

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften

41. Band, 4. Heft

(Mit 1 Tafel und 7 Textfiguren)

(Ausgegeben am 2. November 1920)

Wien, 1920
Österreichische Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Akademie der Wissenschaften

Inhalt

Seite

Zinke A., Friedrich A. und **Rollett A.,** Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. 6. Mitteilung. Über die Amyrine aus Manila-Elemiharz. I. Trennung der Amyrine. (Mit 1 Tafel und 3 Textfiguren) . . . 253

Späth E., Die Synthese des Sinapins 271

Billiter J., Löslichkeitsbeeinflussung von Chlorat durch Chlorid und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. (Mit 4 Textfiguren) . . . 287

Späth E., Die Konstitution des Laudanins 297

Kailan A., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 131. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 12. Über die Lage des Fumar-Maleinsäuregleichgewichtes in der durchdringenden Radiumstrahlung und über die Wirkung von letzterer und von ultraviolettem Lichte auf wässerige Lösungen von Harnstoff, Benzoesäure und Ameisensäure . . . 305

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Skrabal A. und **Singer E.,** Über die alkalische Verseifung der Ester der symmetrischen Oxalsäurehomologen.

Späth E., Über das Loturin.

Späth E. und **Göhring R.,** Die Synthesen des Ephedrins, des Pseudoephedrins, ihrer optischen Antipoden und Razemkörper.

Holluta J. und **Obrist J.,** Über die oxydimetrische Bestimmung des Mangans in flußsaurer Lösung. I. Mitteilung. (Mit 1 Textfigur.)

Zinke A. und **Dzrimal J.,** Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. 7. Mitteilung. Über das Lubanolbenzoat aus Siambenzoeharz. I. (Mit 7 Textfiguren.)

Abel E., Katalytische Studien, VII. Zur Jod-Jodionen-Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Kremann R., Lupfer E. und **Zawodsky O.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXVII. Mitteilung. Die binären Systeme von *m*- und *p*-Amidophenol mit Phenolen, beziehungsweise Nitrokörpern. (Mit 20 Textfiguren.)

Kremann R. und **Zawodsky O.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXVIII. Mitteilung. Das binäre System von *m*-Phenylendiamin mit 1, 2, 4-Dinitrophenol. (Mit 3 Textfiguren.)

Zellner J., Zur Chemie der höheren Pilze. XIV. Mitteilung: Über *Lactarius rufus* Scopol., *Lactarius pallidus* Pers. und *Polyporus hispidus* Fr.

Knöpfer G., Über die Einwirkung von Hydrazin auf Chloralhydrat.

Zur Kenntnis von Harzbestandteilen

6. Mitteilung

Über die Amyrine aus Manila-Elemiharz
I. Trennung der Amyrine

Von

Alois Zinke, Alfred Friedrich und Alexander Rollett

(Mit 1 Tafel und 3 Textfiguren)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1920)

Die Harzbestandteile gliedern sich nach Tschirch[1] im wesentlichen in folgende Klassen:

A. Die Resinotannole, das sind amorphe Harzalkohole, die manche Reaktionen mit den Gerbstoffen gemeinsam haben.

B. Farblose, zum Teil schön krystallisierte Harzalkohole, die Resinole.

C. Harzsäuren, Resinosäuren, die eine Carboxylgruppe enthalten und von denen ebenfalls schön krystallisierte Vertreter bekannt sind.

D. Resene, das sind indifferente, bisher nur im amorphen Zustande bekannte, sauerstoffhaltige Bestandteile.

Die Substanzen aus den Gruppen der Harzalkohole kommen in den Harzen zum Teil verestert, z. B. mit Benzoe-

[1] Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., 1906. Chemie und Biologie pflanzlicher Sekrete. 1908.

säure oder Zimtsäure vor. Diese Ester nennt Tschirch Resine und unterscheidet je nach der Art der alkoholischen Komponente Resinotannolresine und Resinolresine.

Besonders den Resinotannolen, von denen nicht ein einziger krystallisierter Vertreter bekannt ist, schrieb Tschirch eine größere Bedeutung zu. Aus den Farbenreaktionen schloß er auf enge Beziehungen zu den Gerbstoffen und dachte sogar an die Möglichkeit, daß letztere die Muttersubstanzen sein könnten, aus denen manche Harze entstehen. Der eine von uns hat in einem am 2. Mai 1919 vor der chemischen Sektion des »Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark« gehaltenen Vortrage »Über die Chemie der Harze« seine Bedenken gegen diese Hypothese geäußert, ohne von einem Aufsatze von Tschirch[1] Kenntnis zu haben, in dem er selbst seine früheren Anschauungen korrigiert. Der Inhalt des eben erwähnten Aufsatzes wurde uns erst im Auszuge durch das am 14. Mai 1919 erschienene Zentralblattheft[2] bekannt. Unsere Argumente gegen die oben angeführte Auffassung decken sich in den Hauptpunkten mit den von Tschirch dann selbst vorgebrachten. Die von Tschirch isolierten Resinotannole scheinen, wie am Beispiele der Siambenzoe ersichtlich, Zersetzungsprodukte von anderen Harzbestandteilen zu sein.

Die Sauerstoffempfindlichkeit der Siambenzoe ist, wie aus den Untersuchungen Reinitzer's[3] hervorgeht, auf ihren Gehalt an Lubanolbenzoat[4] zurückzuführen. Beim Verseifen des reinen Lubanolbenzoates (durch Kochen mit starker Kalilauge) hat Reinitzer[5] eine braunstichige, amorphe Substanz isoliert, die, wie wir uns überzeugt haben, nicht nur in ihren Eigenschaften, sondern auch in ihrer Zusammensetzung[6] mit dem Siaresino-

---

1 Schweiz. Apothekerzeitung, *57*, Heft 5 und 6, 61, 77 (1919).

2 C. 1919 (Techn. Teil), 673 (I).

3 Arch. d. Pharm., *252*, 341 (1914).

4 Tschirch (a. a. O.) spricht auch vom Benzoat des Siaresinols. Diese Substanz, die, wie wir nachgewiesen haben, eine Säure ist, kommt, wie schon Reinitzer zeigte, frei im Harze vor und ist nicht sauerstoffempfindlich.

5 Privatmitteilung.

6 Genaue Angaben erfolgen, wenn die Untersuchung über Lubanolbenzoat, die im Gange ist, abgeschlossen sein wird.

tannol Tschirch's und Lüdy's[1] übereinstimmt. Vermutlich dürften sich auch aus anderen Harzen Substanzen isolieren lassen (die Protoretine Tschirch's), die bei energischen Eingriffen (z. B. Behandlung mit heißer Kalilauge) die Resinotannole geben. Das Lubanolbenzoat, das, wie seine Farbenreaktion mit Eisenchlorid zeigt, freie phenolische Hydroxylgruppen[2] enthält, dürfte in chemischer Hinsicht Ähnlichkeit haben mit dem Guajacresinol (Guajacharzsäure), dessen Konstitution von Schroeter und Mitarbeitern[3] erschlossen wurde, sowie mit dem Larici- und Pinoresinol M. Bamberger's.[4] Diese Harzalkohole scheinen Alkohole von phenolischem Charakter zu sein. Untersuchungen, um Zusammenhänge in dieser Richtung aufzudecken, sind im Gange.

Tschirch sieht jetzt in den Phytosterinen, mit denen manche Harzbestandteile Farbenreaktionen gemeinsam haben, die Muttersubstanzen der Protoretine. Es mögen ja sicherlich Beziehungen zwischen manchen Harzsubstanzen und den Phytosterinen bestehen, aber oben erwähnte Auffassung derart bestimmt auszusprechen, fehlt uns noch ein genügendes Tatsachenmaterial. Diese lediglich auf gemeinsame Farbenreaktionen zu stützen, deren Ursache noch gar nicht erkannt ist, ist als Argument wohl noch wenig.

Wir möchten nur auf die Tatsache hinweisen, daß das Guajacresinol, das, wie jetzt bekannt, kein hydroaromatischer Körper[5] ist und mit dem den Phytosterinen verwandten Cholesterin chemisch sicherlich nichts zu tun hat, sondern ein Brenzkatechinderivat vorstellt, nach Literaturangaben[6] positive Cholesterinreaktionen gibt.

Aus der hypothetischen Cholesterinformel von Windaus,[7] die dieser neuerdings selbst wieder abgeändert hat,[8] vermeint

---

[1] Arch. d. Pharm., *231*, 461 (1893).

[2] Außer den freien Hydroxylen enthält es Benzoylreste und Methoxyle.

[3] B. *51*, 1587 (1918).

[4] Monatshefte für Chemie, *12*, 441 (1891); *15*, 505 (1894); *18*, 481 (1897); *20*, 647, 755 (1899); *21*, 564, 949 (1900); *24*, 209 (1903).

[5] Schroeter, Lichtenstadt und Irenau, B. *51*, 1587 (1918).

[6] Tschirch, Harze und Harzbehälter, 1906, p. 1084, 1088, 1089.

[7] Arch. d. Pharm., *246*, 117 (1908).

[8] Nachrichten der Ges. der Wissensch. zu Göttingen, 1919.

Tschirch, durch das Vorhandensein des Phenanthrenkernes, den er auch in der Abietinsäure vermutet,[1] Beziehungen zwischen beiden annehmen zu müssen. Das Vorhandensein des Phenanthrenkernes in der Abietinsäure leitet er unter anderem aus der Tatsache ab, daß diese bei der Destillation mit Schwefel Reten liefert.[2] Auch findet sich dieser Kohlenwasserstoff in den Produkten der trockenen Destillation von Koniferenharzen vor. Ohne die Möglichkeit außer acht zu lassen, daß das Skelett des Retens am Aufbau der Abietinsäure beteiligt sein könnte, möchten wir doch darauf hinweisen, daß bei diesen pyrogenen Reaktionen sehr leicht Ringschlüsse auftreten können, wie ja auch aus Guajacresinol bei der trockenen Destillation ein Naphtalinderivat (das Pyroguajacin) durch Ringschluß aus einer aliphatischen Seitenkette[3] gebildet wird.

An dieser Stelle sei noch folgendes erwähnt. Tschirch gibt an, daß er mit Lüdy[4] durch Veresterung des »Benzoresinols« mit Zimtsäure das erste Resin »synthetisch« dargestellt hat. Abgesehen davon, daß, wie wir bewiesen haben,[5] das Benzoresinol eine Harzsäure ist, es sich also bei dem erhaltenen amorphen Produkt um keinen Ester handeln kann, wäre nach dieser Auffassung jede Benzoylierung eines Harzalkohols die »Synthese« eines Resins.

Um in den Chemismus der Harzbildung einzudringen, sind wir noch genötigt, weiteres Material zu sammeln und vor allem die Konstitution typischer Vertreter aufzuklären. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, in dieser Richtung auf das Ziel hinzuarbeiten. In den bisherigen Mitteilungen hat der eine von uns im Vereine mit Hans Lieb und Mitarbeitern[6] den Nachweis erbracht, daß die »Benzoresinole« aus Siam- und Sumatrabenzoe nicht identische, sondern isomere Harzsäuren,

---

[1] Harze und Harzbehälter, 1906.

[2] Vesterberg, B. *36*, 4200 (1903).

[3] Schroeter, l. c.

[4] Harze und Harzbehälter, p. 203, 204 (1906).

[5] Zinke und Lieb, Monatshefte für Chemie, *39*, 627 (1918).

[6] Zur Kenntnis von Harzbestandteilen, Monatshefte für Chemie, *39*, 95, 219, 627, 865 (1918); *40*, 277 (1919).

vermutlich aus der Gruppe der Triterpene, sind. Auch haben wir begonnen, die Konstitution dieser Säuren durch Abbau zu erschließen. Die Arbeiten werden, soweit es die Verhältnisse jetzt gestatten, fortgesetzt und haben zum Teil auch schon weitere Fortschritte gebracht. Um andere Vertreter der Klasse der Triterpene kennen zu lernen, haben wir das Studium der Amyrine und des Euphorbons aufgenommen.

Das Amyrin bildet einen schon lange im krystallisierten Zustande bekannten Hauptbestandteil des Elemiharzes. Die älteren Untersuchungen[1] dieses interessanten Harzkörpers haben keine besonderen Ergebnisse gezeitigt. Vesterberg[2] hat sich dann eingehender mit diesem Gegenstand beschäftigt. Ihm ist es gelungen, das Acetat durch Umkrystallisieren in zwei verschiedenen Formen zu erhalten. Durch Aussuchen und Abschlämmen konnte er sie trennen. Durch neuerliches Umkrystallisieren erhielt er schließlich zwei verschiedene Produkte, die sich als die Acetate zweier isomerer Harzalkohole von der Formel $C_{30}H_{49}OH$ erwiesen. Vesterberg hat also den Nachweis erbracht, daß das Amyrin ein Gemenge zweier Resinole ist, die er α- und β-Amyrin nennt.

Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid erhielt Vesterberg aus den Amyrinen zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{48}$. Durch Oxydation der Amyrine mit Chromsäure entstehen die Amyrone, aus den Acetaten die Oxyamyrinacetate. Durch Bromieren des α-Amyrinacetats entsteht ein krystallisiertes Monobromderivat, das β-Amyrinacetat liefert hierbei nur ein amorphes Monobromprodukt. Beide Amyrine drehen rechts und Vesterberg vermutet, daß sie den Phytosterinen verwandt sind und in die Klasse der Triterpene gehören.

Tschirch und Cremer[3] haben das Elemiharz neuerdings untersucht. Zur Trennung der Amyrine behandeln sie das Benzoatgemisch mit siedendem 80prozentigen Alkohol, wobei nur das α-Amyrinbenzoat in Lösung gehen soll. Sonst hat ihre

---

[1] Die ältere Literatur ist in den Mitteilungen Vesterberg's sowie in Tschirch's »Harze und Harzbehälter« zu finden.

[2] B. *20*, 1242 (1887); *23*, 3186 (1890); *24*, 3834, 3836, 3840 (1891).

[3] Arch. d. Pharm., *240*, 293 (1902).

Untersuchung in chemischer Hinsicht nichts wesentlich Neues gebracht.

Da wir uns aus vorher angeführten Gründen näher mit den Amyrinen beschäftigen wollen, haben wir zunächst nach einem Wege gesucht, um die beiden isomeren Resinole aus dem Rohamyrin auf möglichst einfache Weise isolieren zu können. Die von Vesterberg angegebenen Methoden erschienen uns zur Darstellung größerer Mengen als ungeeignet. Wir haben deshalb zuerst versucht, nach dem Verfahren von Tschirch und Cremer die Benzoate durch 80prozentigen Alkohol zu trennen. Die Löslichkeit der Benzoate in Alkohol ist jedoch so gering, daß uns eine Trennung mit Hilfe dieses Lösungsmittels trotz verschiedener Abänderungen nicht gelungen ist. Versuche mit anderen Mitteln (Aceton, Essigsäureäthylester) zeigten jedoch, daß die Löslichkeit immerhin so verschieden ist, daß eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation Aussicht auf Erfolg hatte.

Die ersten Versuche wurden mit Aceton allein unternommen. Durch fraktionierte Krystallisation aus diesem Mittel konnte das Rohbenzoat in β-Amyrinbenzoat und tiefer schmelzende Fraktionen, die der Hauptsache nach aus α-Amyrinbenzoat bestehen, trennen. Das letztere kann erst durch abwechselnde Anwendung von Essigester und Aceton vollkommen rein erhalten werden. Da sich der Essigsäureäthylester als besonders geeignetes Lösungsmittel erwies, haben wir späterhin diesen für sich zur Trennung verwendet. Was die Ausbeuten anbelangt, so sind sie, wenn man den umständlichen Weg in Betracht zieht, nicht gerade schlecht zu nennen. Wohl am besten läßt sich infolge seiner Schwerlöslichkeit das β-Amyrinbenzoat gewinnen. Es dürfte nach unserer Schätzung ungefähr ein Fünftel des Rohbenzoates ausmachen. Immerhin wird unser Verfahren dem von Vesterberg vorzuziehen sein. Nach den Angaben von Tschirch sind wir zu keinem Ergebnis gelangt.

Die von uns isolierten α- und β-Amyrinbenzoate sowie die entsprechenden Verseifungsprodukte stimmen in ihren Eigenschaften mit den Angaben von Vesterberg überein. Beide Benzoate sind rechtsdrehend. Die ermittelten Werte sind im

experimentellen Teil angegeben. Durch Einwirkung von Brom erhielten wir aus dem α-Amyrinbenzoat unter Bromwasserstoffentwicklung ein schön krystallisiertes Monobrom-α-Amyrinbenzoat.

Das β-Amyrinbenzoat liefert unter denselben Bedingungen ein Dibromsubstitutionsprodukt, das aus Aceton in Nadeln krystallisiert und bei 211 bis 212° (unkorr.) schmilzt. Aus Alkohol oder wässerigem Aceton erhält man es ebenfalls in feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt aber bei 180 bis 185° liegt. Der Bromgehalt dieses Produktes ist etwas tiefer als der des aus reinem Aceton umkrystallisierten. Ob es sich um eine Zersetzung oder eine Wasseranlagerung handelt, konnte noch nicht festgestellt werden. Bei einem Versuche, diese Substanz im Vakuum bei 11 *mm* Druck bei 120° zu trocknen, trat Zersetzung ein.

Bei der Isolierung der Benzoate mit Essigester wurde immer eine in quadratischen Blättchen krystallisierende, dem Aussehen nach an das β-Amyrinbenzoat erinnernde Fraktion vom Schmelzpunkt um 176° erhalten. Das Produkt dreht ebenfalls rechts, jedoch ist die spezifische Drehung um einen kleinen Betrag geringer als die der beiden anderen Benzoate. Krystallisiert man das Produkt öfters um, so trennt es sich in α- und β-Amyrinbenzoat. Eine Entscheidung, ob es sich bei dieser Fraktion um Mischkrystalle handelt oder ob vielleicht, was das Drehvermögen vermuten läßt, in ihr ein dritter Bestandteil enthalten ist, konnte bisher nicht getroffen werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Amyrine aus dem Elemiharz.

Als Ausgangsmaterial diente ein Harz, bezogen von der Firma Fritz, Petzold & Süss in Wien, das bezeichnet war als »Manila Elemi optimum albissimum«.

500 *g* der Droge wurden mit 96prozentigem Alkohol übergossen und unter öfterem Umschütteln solange stehen gelassen, bis der harzige Anteil in Lösung gegangen und unter dem Mikroskop nur mehr das krystallinische Amyrin erkenntlich

war. Das auf diesem Wege erhaltene Rohamyrin (aus 100 *g* Harz 20 bis 22 *g*) wurde zur weiteren Reinigung aus Äther-Alkohol umkrystallisiert. Um die Abwesenheit von Harzsäuren nachzuweisen, wurde die ätherische Lösung von etwas Rohamyrin mit verdünnter Natriumhydroxydlösung mehrmals ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure entstand nur eine sehr geringe Trübung, woraus ersichtlich war, daß das Rohamyrin fast keine Elemisäuren enthielt.

Trennung der Benzoate.

Die Benzoylierung des Amyrins wurde nach der von Vesterberg[1] angegebenen Vorschrift durchgeführt. Das erkaltete Reaktionsprodukt erhielten wir meist in Form einer glasigen, durchsichtigen Masse.

Zur Trennung wurde das Rohbenzoat mit Aceton im Reaktionskölbchen ausgekocht. Ein Teil geht hierbei in Lösung (Ac I), während das Ungelöste krystallinisch wird. Dieser Anteil wurde abgesaugt und mit Aceton gewaschen.

Zur Gewinnung des β-Amyrinbenzoats kann man den ungelösten Anteil mehrmals aus Aceton fraktioniert krystallisieren, wobei man als erste Fraktion ein ziemlich reines Produkt vom Schmelzpunkt etwa 195 bis 200° erhält. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Petroläther, Chloroform-Alkohol oder Schwefelkohlenstoff-Alkohol bekommt man es vollkommen rein in fast rechtwinkeligen, hie und da quadratisch erscheinenden Blättchen (Abbildung III) vom Schmelzpunkt 229 bis 230° (unkorr.).

Die beim Einengen der Acetonmutterlaugen erhaltenen Krystalle, die meist nur mehr sehr geringe Mengen an β-Amyrinbenzoat enthalten, müssen dann zur Gewinnung des α-Amyrinbenzoats, wie unten angegeben, mit Essigsäureäthylester behandelt werden, da sie durch Umkrystallisieren aus Aceton allein nur bis auf einen Schmelzpunkt von etwa 180° gebracht werden können.

Einfacher als der hier angegebene, zuerst beschrittene Weg ist vielleicht folgender. Der bei der Auskochung mit

[1] B. *23*, 3186 (1890).

Aceton erhaltene ungelöste Anteil wird gleich mit wenig Essigester behandelt. Im Essigsäureäthylester ungelöst bleibt schon ziemlich reines β-Amyrinbenzoat vom Schmelzpunkt etwa 215°, das, wie früher ausgeführt, weiter gereinigt wird. Aus der Essigesterlösung scheidet sich zunächst noch eine kleine Menge β-Amyrinbenzoat ab.

Durch Einengen der Mutterlauge wurden derbe Nadeln erhalten, die bei 175 bis 178° schmolzen. Sie wurden mit den später angeführten Produkten vereinigt und zur Gewinnung von α-Amyrinbenzoat verwendet. Der Hauptanteil an diesem Benzoate steckt in der zuerst erhaltenen Acetonlösung (Ac I), die es teilweise schon bei längerem Stehen, zum Teil erst nach dem Einengen abscheidet, und zwar entweder in derben Nadeln oder in verzerrten Rhomboedern. Der Schmelzpunkt dieser Fraktion liegt zwischen 167 bis 182° und nähert sich also demjenigen der aus den eingeengten Essigsäureäthylester-Mutterlaugen erhaltenen Krystalle.

Destilliert man den Rest der Acetonlösung fast ganz ab, so erhält man eine zähe, harzige Masse, aus der nichts Brauchbares zu gewinnen ist.

Die oben erhaltenen tiefschmelzenden Fraktionen wurden vereinigt und nun abermals aus Essigester fraktioniert. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in möglichst wenig heißem Essigsäureäthylester gelöst. Beim Erkalten schieden sich zuerst gewöhnlich quadratisch scheinende Blättchen ab (Abbildung IV), die, wie wir schon ausgeführt haben, dem Aussehen nach dem β-Amyrinbenzoat gleichen. Sie schmelzen sehr unscharf um 176° (unkorr.), ihre weiteren Eigenschaften sind später angegeben.

Beim Stehen der Mutterlauge und später nach Einengen derselben erhält man entweder Nadeln oder Rhomboeder, die nach der Abscheidung immer rasch abfiltriert wurden. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Fraktionen liegt zwischen 175 und 185°. Die gleichschmelzenden wurden vereinigt und durch abermaliges Fraktionieren aus Essigester und Umkrystallisieren aus Aceton erhält man schließlich reines α-Amyrinbenzoat vom Schmelzpunkt 190 bis 191° (unkorr.).

Aus den Mutterlaugen wurden immer wieder tief schmelzende Fraktionen erhalten, die bei späteren neuen Benzoylierungen mit Fraktionen von ungefähr demselben Schmelzpunkt vereinigt und weiter verarbeitet wurden.

Neuerdings haben wir auch versucht, die Trennung der Benzoate mit Chloroform vorzunehmen. Das Rohbenzoat wurde in wenig Chloroform gelöst und ungefähr das doppelte Volumen an absolutem Äthylalkohol zugefügt. Beim Stehen scheidet sich zuerst das β-Amyrinbenzoat ab, während das α-Amyrinbenzoat in Lösung bleibt. Nähere Angaben über diese noch nicht ganz ausgearbeitete Methode werden wir in einer späteren Mitteilung machen.

α-Amyrinbenzoat.

Der Schmelzpunkt des reinen Benzoats liegt bei 191° (unkorr.). Es ist in der Kälte in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäureäthylester leicht löslich. In Aceton und Eisessig löst es sich erst in der Siedehitze. Ziemlich schwer löst es sich in siedendem Alkohol. Aus den Lösungen scheidet sich das α-Amyrinbenzoat entweder schon beim Stehen oder erst bei teilweisem Eindunsten in Nadeln, die öfter eine breite, prismatische Form annehmen, oder in Nadelbüscheln ab (Abbildung I). Aus konzentrierten Lösungen in Essigsäureäthylester erhält man rhomboedrische Formen, manchmal zu schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen verwachsen (Abbildung II), die 1 Molekül Essigsäureäthylester enthalten. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist es unlöslich, bei schwachem Erwärmen erhält man eine zitronengelbe Lösung, die grünlich fluoresziert.

0·1180 *g* Substanz gaben 0·3635 *g* CO_2 und 0·1085 *g* H_2O.

0·3591 *g* Substanz (lufttrockene Rhomboeder aus Essigester) verloren beim Trocknen bei 115° 0·0505 *g*.

$C_{37}H_{54}O_2$ Ber. C 83·72%, H 10·25%
Gef. C 84·04 H 10·29

$C_{37}H_{54}O_2.C_4H_8O_2$ Ber. 1 Mol. $CH_3COOC_2H_5$ 14·24%
Gef. 14·06

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:
Lösungsmittel: Chloroform.

$$d = 1{\cdot}4743, \qquad \alpha^{10°} = +\ 3{\cdot}74°$$
$$p = 1{\cdot}316, \qquad [\alpha]_D^{10°} = +94{\cdot}57°$$
$$l = 2\ dm.$$

Brom-α-Amyrinbenzoat.

1 *g* α-Amyrinbenzoat (man kann auch unreinere Fraktionen vom Schmelzpunkt 185 bis 186° verwenden) wurde in 70 cm^3 heißem Eisessig gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit einem Überschuß 10prozentiger Bromeisessiglösung versetzt. Nach zirka einstündigem Stehen unter Chlorcalciumverschluß scheiden sich lange, weiße Nadeln bei Bromwasserstoffentwicklung ab. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt und mit Eisessig und Wasser gewaschen. Das Bromprodukt ist in der Kälte in Äther, Aceton, Essigsäureäthylester, Chloroform, Benzol und Petroläther löslich. In der Siedehitze löst es sich auch in Eisessig. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Alkohol. Die Substanz schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 229° (unkorr.). In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist sie fast unlöslich, beim Erwärmen tritt Braunfärbung mit schwacher, grünlicher Fluoreszenz auf.

4·232 *mg* gaben 11·34 *mg* CO_2 und 3·31 *mg* H_2O.
12·143 *mg* gaben 3·817 *mg* AgBr.

$C_{37}H_{53}O_2Br$	Ber. C 72·88%	H 8·76%	Br 13·11%.
	Gef. C 73·09	H 8·75	Br 13·37

α-Amyrin.

0·2 *g* reinstes Amyrinbenzoat wurden mit 15 cm^3 fünfprozentiger methylalkoholischer Kalilauge 5 Stunden lang am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Das über Nacht in schönen, weißen Nadeln ausgeschiedene Verseifungsprodukt wurde abgesaugt und gut mit verdünntem Methylalkohol und Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Zufügen von Wasser noch eine kleine Menge α-Amyrin gewinnen. Nach

Umkrystallisieren aus Alkohol durch Zufügen von Wasser in der Siedehitze schmolz das erhaltene Produkt bei 183 bis 184° (unkorr.).

In warmer Schwefelsäure löst es sich mit zitronengelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz auf.

3·658 *mg* gaben 11·37 *mg* CO_2 und 3·88 *mg* H_2O.

$C_{30}H_{50}O$	Ber. C 84·44%	H 11·82%
	Gef. C 84·77	H 11·87

β-Amyrinbenzoat.

Das reine, durch häufiges Umkrystallisieren erhaltene β-Amyrinbenzoat schmolz bei 229 bis 230° (unkorr.). Es ist gegenüber dem α-Amyrinbenzoat in fast allen Lösungsmitteln merklich schwerer löslich. Leicht löst es sich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich ist es in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton.

Aus den Lösungen scheidet es sich immer in fast rechtwinkeligen Blättchen (Abbildung III) ab.

0·1199 *g* gaben 0·3675 *g* CO_2 und 0·1099 *g* H_2O.

$C_{37}H_{54}O_2$	Ber. C 83·72%	H 10·25%
	Gef. C 83·62	H 10·26

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens:
Lösungsmittel: Chloroform.

$$d = 1{\cdot}4781, \qquad \alpha^{10°} = +\ 3{\cdot}85°$$
$$p = 1{\cdot}298, \qquad [\alpha]_D^{10°} = +100{\cdot}2°$$
$$l = 2\ dm.$$

Herr Dr. Karl Schulz hatte die Liebenswürdigkeit, das β-Amyrinbenzoat im Mineralogischen Institut der Universität Graz krystallographisch zu untersuchen.

Er teilt folgendes mit:

»Die wohlentwickelten, durchsichtigen Kryställchen, die nach einer Fläche (*a*) tafelförmig ausgebildet waren, stellen eine Kombination von {100}, {110} und {101} dar. Spez. Gewicht = 1.117; Wägeflüssigkeit: NaCl-Lösung bei 17°.

Gemessen wurden folgende Winkel:

	Gemessen		Berechnet
$a : m = (100) : (110) =$	79° 50'	} 79° 50½'*	
$a : m' = (100) : (1\bar{1}0) =$	79 51		
$a' : m'' = (\bar{1}00) : (\bar{1}10) =$	79 52		
$a' : m''' = (\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	79 49		
$m : m'' = (110) : (\bar{1}10) =$	20 17		20° 19'
$m' : m''' = (1\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	20 20		20 19
$a : d = (100) : (101) =$	72° 12'*		
$a' : d' = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$	72 23 *		
$d : d' = (101) : (\bar{1}01) =$	35 25		35° 25'
$d : m = (101) : (110) =$	86° 58'		86° 54½'
$d : m' = (101) : (1\bar{1}0) =$	86 59		86 54½
$d : m'' = (101) : (\bar{1}10) =$	93 7		93 5½
$d : m''' = (101) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	93 8		93 5½
$d' : m = (\bar{1}01) : (110) =$	93° 4'		93° 3½'
$d' : m' = (\bar{1}01) : (1\bar{1}0) =$	93 9		93 3½
$d' : m'' = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$	86 57		86 56½
$d' : m''' = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	87 1		86 56½

$$a : b : c = 5{\cdot}576 : 1 : 1{\cdot}789; \quad \beta = 89° 54'$$
$$\chi : \Psi : \omega = 12{\cdot}592 : 2.186 : 17.249; \quad V = 474.84$$

Die Kryställchen zeigen auf der Fläche a parallele Auslöschung, und zwar entspricht der längeren Kante (a/m) auch die größte Elastizitätsachse a, während c der kürzeren Kante (a/d) folgt.

Auf derselben Fläche $a = (100)$ war auch das Achsenbild eines optisch positiven, zweiachsigen Körpers sichtbar. Dies und die Bestimmung des relativen Wertes der Auslöschungsrichtungen ergeben ein optisches Schema, wie es in Fig. 1 abgebildet ist.

Der scheinbare Achsenwinkel wurde bei Natriumlicht in Paraffinöl mit 76° bestimmt. Unter Berücksichtigung des Brechungsexponenten für Paraffinöl (= 1·462) berechnet sich der scheinbare Achsenwinkel in Luft mit 128° 20′. Achsenebene ist (010).

Nach der van der Kolk'schen Methode wurden die Brechungsexponenten ermittelt:

$$n_a = 1{\cdot}512,$$
$$n_b = 1{\cdot}553$$

und aus dem wahren Achsenwinkel, der 70° 54′ beträgt:

$$n_c = 1{\cdot}642$$

berechnet.

Wegen der deutlich sichtbaren geneigten Dispersion ($\rho < v$) müssen die Krystalle als monosymmetrisch angenommen werden, trotz ihres rhombischen Habitus, der aus den Winkelmessungen sich ergeben würde.«

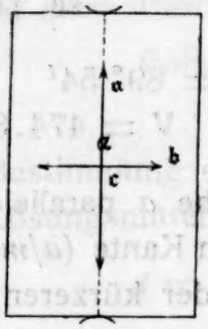


Fig. 1.

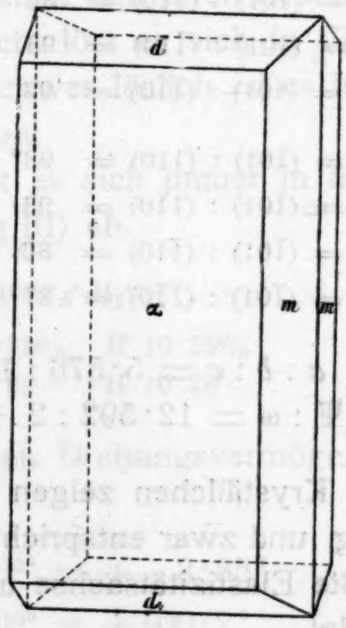


Fig. 2.

Dibrom-β-Amyrinbenzoat.

0·2 *g* reines β-Amyrinbenzoat wurden in 60 *cm*³ Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur ein Überschuß an Brom in Form einer 10prozentigen Bromeisessiglösung zugefügt. Das ganze wurde über Nacht stehen gelassen, wobei Bromwasserstoff entwich und die Lösung fast entfärbt wurde. Nach Zufügen von Wasser bis zur schwachen Trübung schied sich nach weiteren 24 Stunden das Bromprodukt zumeist in feinen

Nadeln, hie und da auch in kugeligen Krystallaggregaten ab. Aus reinem Aceton erhält man Nadeln, die bei 211 bis 212° (unkorr.) schmelzen.

12·654 *mg* gaben 6·892 *mg* AgBr.

$C_{37}H_{52}O_2Br_2$ Ber. Br 23·20%, Gef. Br 23·18%.

Das aus Alkohol oder verdünntem Aceton umkrystallisierte, bei 180 bis 185° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzende Produkt lieferte folgende Werte:

9·336 *mg* gaben 4·747 *mg* AgBr.
7·468 *mg* gaben 3·840 *mg* AgBr.

Gef. Br 21·74, 21·88%
? $C_{37}H_{52}O_2Br_2.2H_2O$ Ber. Br 22·06%.

β-Amyrin.

0·2 *g* reines β-Amyrinbenzoat wurden mit 40 cm^3 10prozentiger alkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Beim Versetzen der heißen Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung schied sich das β-Amyrin in Nadeln ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol durch Zufügen von Wasser wurde ein konstanter Schmelzpunkt von 193 bis 194° gefunden. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Resinol schon in der Kälte mit zitronengelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz.

4·681 *mg* gaben 14·53 *mg* CO_2 und 4·89 *mg* H_2O.

$C_{30}H_{50}O$ Ber. C 84·44%, H 11·82%.
Gef. C 84·66 H 11·69

Tiefschmelzende Fraktion.

Die bei der Aufarbeitung des Rohbenzoats erhaltene, in fast quadratischen Blättchen krystallisierende Fraktion vom Schmelzpunkt um 176° (Abbildung IV) ist in den meisten organischen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das reine α-Amyrinbenzoat. Es scheidet sich aus seinen Lösungen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff durch Zufügen von Alkohol in derselben Krystallform ab. Das reine α-Amyrin-

benzoat krystallisiert unter denselben Bedingungen nicht oder nur nach langem Stehen in Nadeln aus. Nach öfterem Umkrystallisieren (drei- bis fünfmal) trennt sich die Substanz in α- und β-Amyrinbenzoat, wobei die Menge des ersteren bedeutend überwiegt. Das so erhaltene Gemenge der Benzoate kann aus seiner Lösung in Aceton oder Essigsäureäthylester nicht mehr in einheitlichen Krystallen erhalten werden.

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens:
Lösungsmittel: Chloroform.

$$d = 1{\cdot}4858, \quad \alpha^{10°} = +\ 3{\cdot}55°$$
$$p = 1{\cdot}311, \quad [\alpha]_D^{10°} = +91{\cdot}15$$
$$l = 2\ dm.$$

Behandelt man die Lösung dieser tiefschmelzenden Fraktion in Eisessig mit Brom unter denselben Bedingungen wie früher angegeben, so scheiden sich beim Stehen Krystalle in Form gleichseitiger Dreiecke ab, die bei etwa 195° schmelzen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol, Aceton oder Eisessig erhält man breite Nadeln vom Schmelzpunkt 227 bis 228°. Der Mischschmelzpunkt mit reinstem Monobrom-α-Amyrinbenzoat (Fp. 229°) lag bei 226 bis 227°. Es dürfte das erhaltene Bromprodukt Monobrom-α-Amyrinbenzoat sein, das aber, was auch die Analyse zeigt, durch eine höher bromierte Verbindung (Dibrom-β-Amyrinbenzoat?) verunreinigt ist.

5·786 *mg* gaben 1·905 *mg* AgBr.

$C_{37}H_{53}O_2Br$ Ber. Br 13·11%, Gef. Br 14·01%.

Über die krystallographische Bestimmung des α-Amyrinbenzoates teilte Herr Dr. Karl Schulz folgendes mit:

Krystalle aus Alkohol. Rhombisch. Die Substanz bestand aus kleinen, durchsichtigen Kryställchen, die vorzugsweise nach einer Fläche: $c = (001)$ tafelförmig entwickelt waren und im wesentlichen eine Kombination von {101}, {001} und {011} darstellen, wie Fig. 3 zeigt. Die Flächenanlage der meisten Krystalle war stark gestört, so daß die goniometrischen Messungen wenig übereinstimmende Werte ergaben.

Erst durch Umkrystallisieren des vorliegenden Materiales aus Aceton wurden für die Untersuchung brauchbare Krystalle erhalten, die aber nach $d = (101)$ tafelförmig ausgebildet waren (Fig. 3).

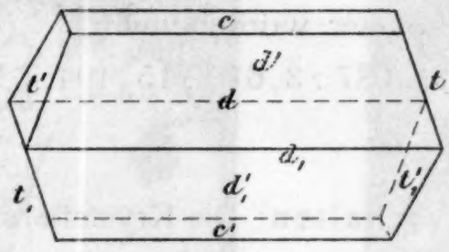


Fig. 3.

α-Amyrinbenzoat.

Das spezifische Gewicht wurde in einer Natriumchloridlösung als Wägeflüssigkeit mit 1.096 bei 18° C. ermittelt.

Es konnten folgende Winkel gemessen werden:

	Gemessen	Berechnet
$d_1 : t_1 = (\bar{1}0\bar{1}) : (01\bar{1}) =$	83° 13'	
$d : t' = (101) : (0\bar{1}1) =$	83° 23'	
$d_1' : t_1 = (10\bar{1}) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	83° 24½'	
$d_1' : t_1' = (10\bar{1}) : (01\bar{1}) =$	83° 22'	
$d : t_1' = (101) : (01\bar{1}) =$	83° 24'	
$d' : t' = (\bar{1}01) : (0\bar{1}1) =$	83° 26'	
$d : t_1 = (101) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	96° 40½'	
$d_1 : t' = (\bar{1}0\bar{1}) : (0\bar{1}1) =$	96° 40½'	
$d_1' : t' = (10\bar{1}) : (0\bar{1}1) =$	96° 37'	
$d : t_1' = (101) : (01\bar{1}) =$	96° 35'	96° 38'
$d_1 : t = (\bar{1}0\bar{1}) : (011) =$	96° 41'	
$d_1' : t = (10\bar{1}) : (011) =$	96° 40'	
$d' : t_1' = (\bar{1}01) : (01\bar{1}) =$	96° 38'	
$t_1' : c = (01\bar{1}) : (001) =$	69° 52'	69° 47'
$t : c = (011) : (001) =$	69° 42'	69° 47'
$t_1' : t = (01\bar{1}) : (011) =$	40° 19'	
$t_1 : t' = (0\bar{1}\bar{1}) : (0\bar{1}1) =$	40° 24'	
$d_1' : d_1 = (10\bar{1}) : (\bar{1}0\bar{1}) =$	140° 46'	140° 56'
$d_1 : c = (\bar{1}0\bar{1}) : (001) =$	109° 37'	109° 32'
$d : d_1' = (101) : (10\bar{1}) =$	39° 04'	
$d : c = (101) : (001) =$	70° 24'	70° 28'

Unter Zugrundelegung der Mittelwerte:

$t : t = 40° 21½', d : t = 83° 22', d : d = 39° 04',$

berechnen sich die krystallographischen Konstanten mit:

$$a : b : c = 2.721 : 1 : 0.973.$$

Die topischen Barameter wurden mit:

$$\chi : \Psi : \omega = 11.087 : 3.618 : 15.194; \quad V = 483.94$$

ermittelt.

Optisches Verhalten: Die Krystalle sind stark doppelbrechend und löschen parallel und senkrecht zu den Prismenkanten aus. Bei Anwendung konvergentpolarisierten Lichtes sieht man auf der Fläche: d den schiefen Austritt eines Achsenbildes eines optisch zweiachsigen Körpers um eine positive Bisektrix. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Bisektrix mit der Brachyachse zusammenfällt. Achsenebene ist (010). Der optische Achsenwinkel konnte mit Hilfe der Schwarzmann'schen Achsenwinkelskala annähernd mit 25° ermittelt werden; Dispersion: $\rho < v$, anscheinend normal.

Fig. 1.

Fig. 2.

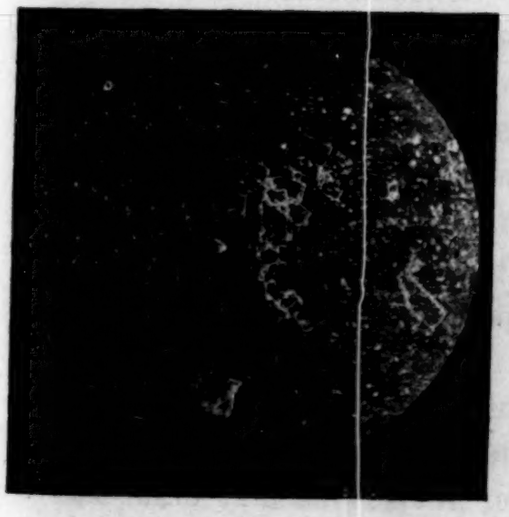


Fig. 3.

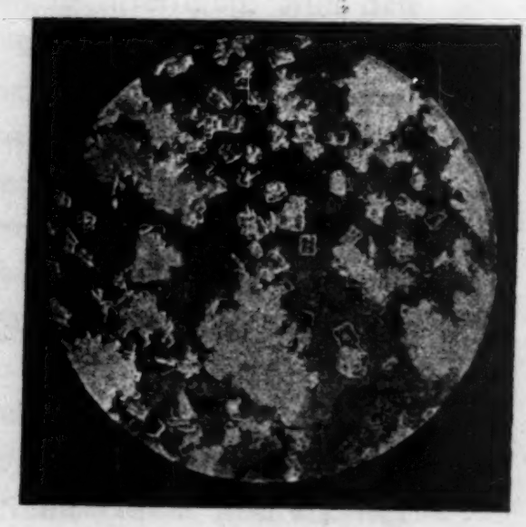
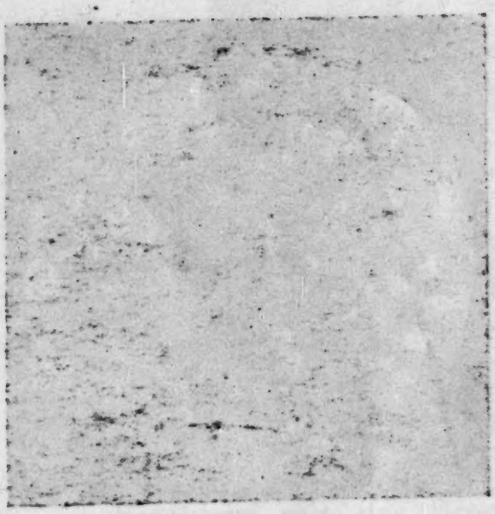
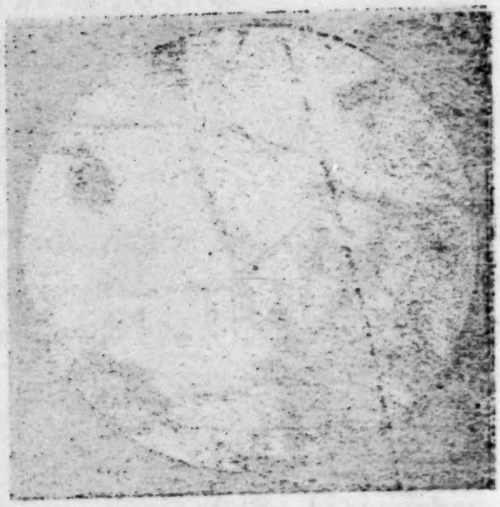
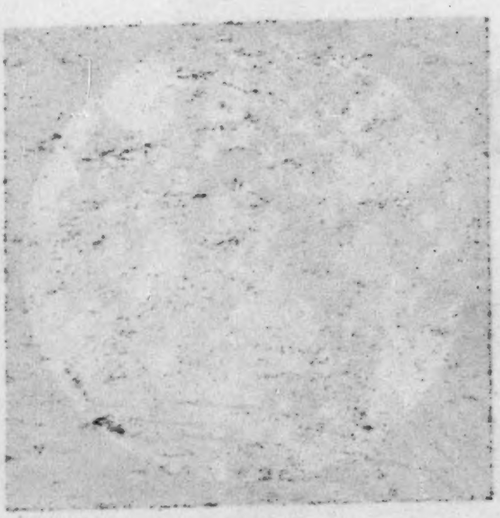
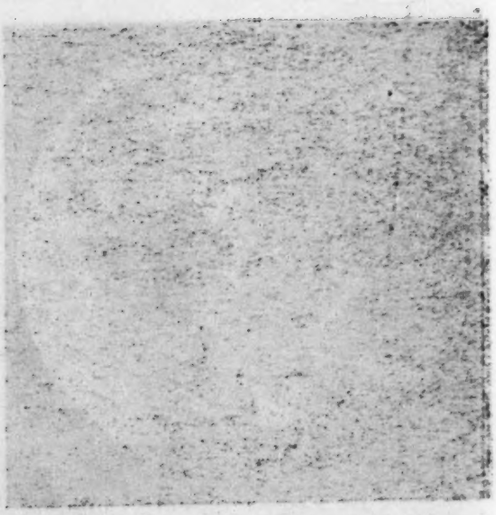


Fig. 4.









Die Synthese des Sinapins

Von

Ernst Späth

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1920)

Allgemeines.

Die schon im Altertum als Arzneimittel und als Gewürz geschätzten Samen des schwarzen und weißen Senfs (*Brassica nigra* und *Sinapis alba*) enthalten eine Reihe von wirksamen Stoffen, welche ihre heutige Anwendung als offizinelle Produkte in den verschiedenen Ländern rechtfertigen. Aus den Samen des schwarzen Senfs ist von Gadamer[1] ein alkaloidartiger Stoff, das Sinapin, und ein Senfölglukosid, das Sinigrin, isoliert worden. Im weißen Senfsamen befindet sich nach den Untersuchungen desselben Forschers kein Sinapin, sondern das Glukosid Sinalbin, das aber nach Will und Laubenheimer[2] durch das im Senf enthaltene Ferment Myrosin in saures schwefelsaures Sinapin, Sinalbinsenföl und Zucker zerfällt.

Das Sinapin ist in unreiner Form schon lange bekannt gewesen, doch erst 1852 von Babo und Hirschbrunn[3] als Rhodanid rein dargestellt, genauer untersucht und erkannt worden, daß dasselbe beim Erhitzen mit Barytlauge in

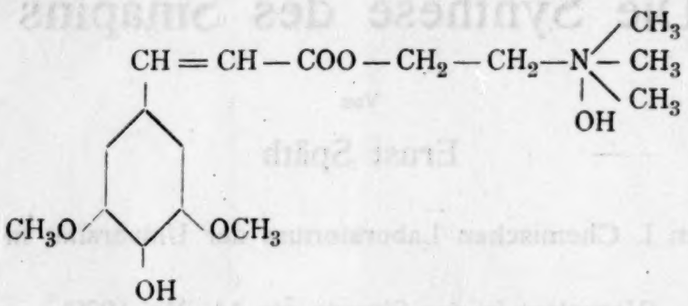
---

[1] J. Gadamer, Arch. d. Pharm., *235*, 93 (1897).

[2] Will und Laubenheimer, Ann. d. Chem., *199*, 162 (1879).

[3] v. Babo und Hirschbrunn, Ann. d. Chem., *84*, 10 (1852).

Sinapinsäure $C_{11}H_{12}O_5$, Cholin $C_5H_{15}O_2N$ und Rhodanwasserstoff zerfällt. Hieraus war ersichtlich, daß das Sinapin als Sinapinsäureester des Cholins aufzufassen sei. 1897 unterzog J. Gadamer[1] das Sinapin einer gründlichen Untersuchung, bestimmte die Konstitution der Sinapinsäure als 3, 5-Dimethoxy, 4-Oxyzimtsäure und stellte für das Sinapin folgende Formel auf:



Das Sinapin ist also eine quarternäre Base, doch nur in Form seiner Salze isolierbar und beständig.

Ich habe nun versucht, eine Verbindung der angegebenen Konstitution synthetisch darzustellen und mit dem natürlichen Sinapin zu vergleichen. Von den durch alkalische Spaltung entstehenden Abbauprodukten des Sinapins, Cholin und Sinapinsäure, ist bekanntlich das erstere eine leicht darstellbare Substanz, während die Sinapinsäure wegen der Schwierigkeit der Beschaffung des zur Synthese erforderlichen Syringaaldehyds bisher nur mühsam gewonnen werden konnte.[2] Demnach war zur Durchführung der Synthese des Sinapins zunächst eine bequeme Darstellung der Sinapinsäure aufzufinden und dann mit dieser Säure die alkoholische Hydroxylgruppe des Cholins zu verestern.

Nach einer Reihe vergeblicher Versuche in verschiedenen Richtungen gelang es mir schließlich, Syringaaldehyd und damit auch Sinapinsäure auf folgendem Wege zu erhalten: Die durch Methylieren von Gallussäure[3] mittels Dimethylsulfat

---

[1] J. Gadamer, l. c.; ferner Ber. Deutsch. chem. Ges., *30*, 2330 (1897).

[2] Graebe und Martz, Ber. Deutsch. chem. Ges., *36*, 1031 (1903); Mauthner, Ann. d. Chem., *395*, 278 (1912).

[3] Späth, Mon. f. Chem., *40*, 140 (1919).

und Ätznatron leicht darstellbare Trimethylgallussäure geht beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure unter Entmethylierung der mittelständigen Methoxylgruppe in 3, 5-Dimethoxy-4-Oxybenzoesäure (Syringasäure)[1] über, aus der durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester und Natronlauge die Carbäthoxysyringasäure[2] entsteht. Das daraus leicht gewinnbare Carbäthoxysyringasäurechlorid gibt nach dem allgemeinen Verfahren von Rosenmund[3] mittels Wasserstoff und Palladium-Bariumsulfat Carbäthoxysyringaaldehyd, der beim Verseifen mit Ätznatron im Vakuum quantitativ Syringaaldehyd lieferte. Bei der Überführung in die entsprechende Zimtsäure, wofür ich Carbäthoxysyringaaldehyd benützte, gab die Synthese von Perkin mittels Natriumazetat und Essigsäureanhydrid nur schlechte Resultate, die Methode von Claisen hingegen, der Aldehyd und Essigester mittels Natrium kondensiert, lieferte kaum merkliche Mengen Zimtsäure. Indes führte der Umweg über die Malonsäure, dessen Methylengruppe mit Aldehyden ungemein leicht reagiert, zum Ziel. Carbäthoxysyringaaldehyd gab beim Erhitzen mit Malonsäure und Eisessig in bester Ausbeute eine Benzalmalonsäure, aus der bei kurzem Erhitzen auf 220 bis 230° im Vakuum unter Kohlendioxydabspaltung Carbäthoxysinapinsäure und durch nachfolgendes Verseifen mit Ätznatron im Vakuum Sinapinsäure erhalten wurde, die mit der aus natürlichem Sinapin hergestellten identisch war. Die Ausbeuten sind durchwegs sehr gute.

Als zweite Aufgabe blieb die Veresterung der alkoholischen Hydroxylgruppe des Cholins durch Sinapinsäure.

Die gewöhnlichen Veresterungsmethoden versagten: So war ein Arbeiten mit sinapinsauren Salzen nicht gut möglich, weil diese Stoffe sich leicht zersetzten, wie schon v. Babo und Hirschbrunn[4] festgestellt hatten. Beim Versuch, aus sinapinsaurem Natrium sinapinsaures Silber abzuscheiden, bekam ich sofort kolloidales Silber. Auch der Gedanke, die

[1] Graebe und Martz, Ann. d. Chem., *340*, 220 (1905).

[2] R. Lepsius, Ann. d. Chem., *406*, 17 (1914).

[3] Rosenmund, Ber. deutsch. chem. Ges., *51*, 585 (1918).

[4] Babo und Hirschbrunn, Ann. d. Chem., *84*, 21 (1852).

Verbindung $CH_2(\overset{*}{Hal}) - CH_2 - N \equiv (CH_3)_3$ mit Sinapinsäure
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown Hal$

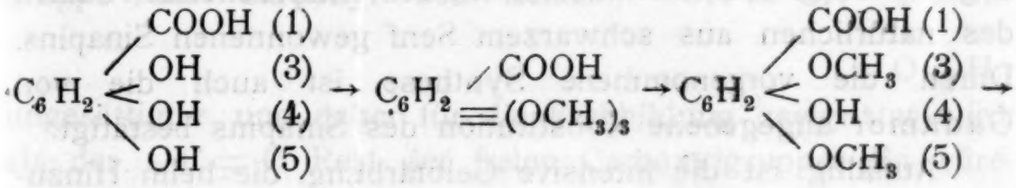
zu vereinigen, war nicht durchführbar, weil das Halogenatom * nur geringe Beweglichkeit besitzt. Erhitzen von Cholinchlorid mit Sinapinsäure und einer Spur Wasser gab sowohl für sich als auch bei Anwesenheit von etwas Salzsäure keine Einwirkung. Ebensowenig gelang es, Azetylsinapinsäurechlorid mit Cholin entsprechend der Schotten-Baumann'schen Reaktion zu verbinden.

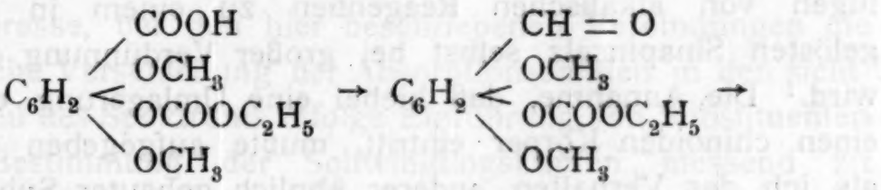
Nun haben Dennstedt und Zimmermann[1] gefunden, daß Verbindungen mit einer alkoholischen Hydroxylgruppe durch Benzoylchlorid bei Anwesenheit von tertiären Aminen leicht benzoyliert werden können. Eine sinngemäße Anwendung dieser Methode führte zum erwünschten Resultat. Als Alkoholkomponente verwendete ich wegen der wenig erfreulichen Löslichkeitsverhältnisse nicht Cholin, sondern Oxäthyldimethylamin, $HO-CH_2-CH_2-N\langle^{CH_3}_{CH_3}$, welches als tertiäres Amin die Azylierung seiner eigenen alkoholischen Hydroxylgruppe günstig beeinflussen mußte. Da die Sinapinsäure eine freie phenolische Hydroxylgruppe enthält, war die Überführung in das für die Reaktion erforderliche Säurechlorid nur so möglich, daß die Hydroxylgruppe vorher durch eine wieder abspaltbare Azylgruppe geschützt wurde. Zunächst wollte ich den Carbäthoxyrest verwenden, der sich von der Darstellung der Sinapinsäure her in der Carbäthoxysinapinsäure befand. Da sich jedoch zeigte, daß im vorliegenden Fall die Azetylgruppe leichter abgespalten wird als die Carbäthoxygruppe und dieses Verhalten bei der Verseifung des intermediär entstehenden Azylaminoesters wegen der Möglichkeit der vollständigen Spaltung des Sinapinkomplexes wichtig erschien, verseifte ich die Carbäthoxysinapinsäure zur Sinapinsäure und überführte dieselbe in die Azetylsinapinsäure. Bei der hierauf vorgenommenen Umsetzung des Azetylsinapinsäurechlorids mit Oxäthyldimethylamin entstand ziemlich

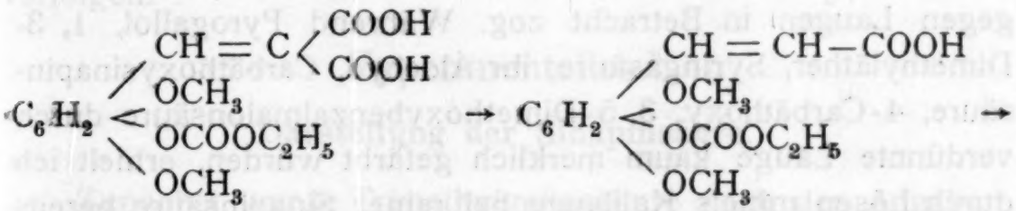
---

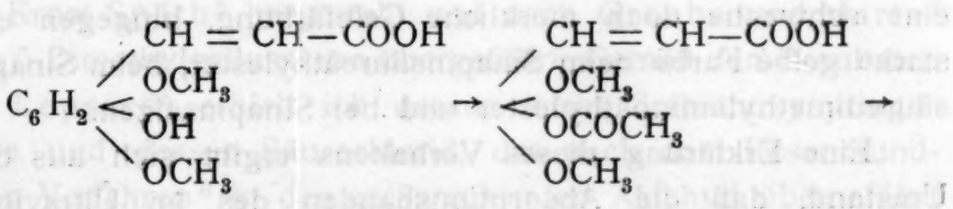
[1] Dennstedt und Zimmermann, Ber. Deutsch. chem. Ges., *19*, 75 (1886).

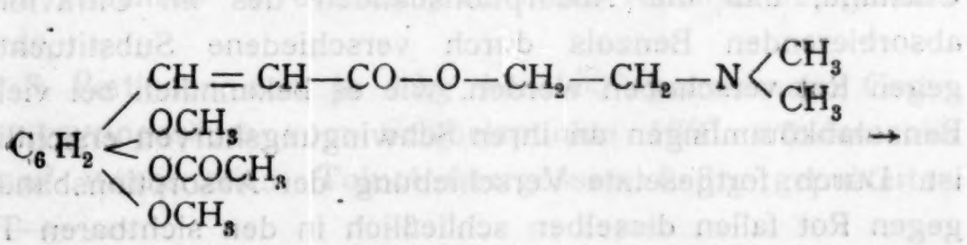
glatt der β-Dimethylaminoäthylester der Azetylsinapinsäure, dessen Azetylgruppe beim Schütteln der ätherischen Lösung mit eiskalter fünfprozentiger Natronlauge abgespalten werden konnte. Durch Anlagerung von Jodmethyl an den so entstandenen Sinapinsäureester des Oxäthyldimethylamins bildete sich quantitativ ein quarternäres Jodid, welchem auf Grund der nachstehenden Reaktionsfolge die von Gadamer für das Sinapin aufgestellte Konstitution zukommen mußte.

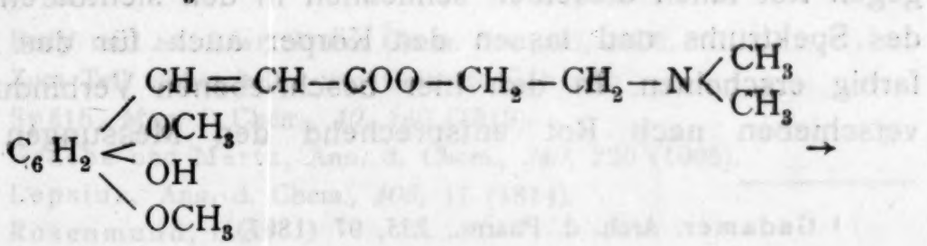


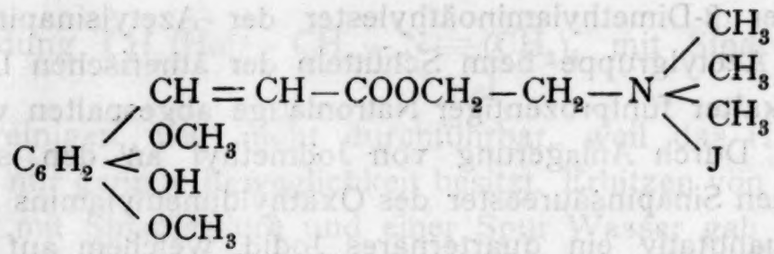












Das so erhaltene quarternäre Jodid war ebenso wie das daraus hergestellte Rhodanid und das saure Sulfat in allen Eigenschaften übereinstimmend mit den entsprechenden Salzen des natürlichen aus schwarzem Senf gewonnenen Sinapins. Durch die vorgenommene Synthese ist auch die von Gadamer angegebene Konstitution des Sinapins bestätigt.

Auffällig ist die intensive Gelbfärbung, die beim Hinzufügen von alkalischen Reagentien zu einem in Wasser gelösten Sinapinsalz selbst bei großer Verdünnung erhalten wird.[1] Die Annahme, daß hiebei eine Umlagerung etwa in einen chinoiden Körper eintritt, mußte aufgegeben werden, als ich das Verhalten anderer ähnlich gebauter Substanzen gegen Laugen in Betracht zog. Während Pyrogallol, 1, 3-Dimethyläther, Syringasäure, ihr Aldehyd, Carbäthoxysinapinsäure, 4-Carbäthoxy, 3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure durch verdünnte Lauge kaum merklich gefärbt wurden, erhielt ich durch Lösen mittels Kalilauge bei reiner Sinapinsäure bereits eine schwache doch merkliche Gelbfärbung, hingegen eine starke gelbe Farbe bein Sinapinsäureäthylester, beim Sinapinsäuredimethylaminoäthylester und bei Sinapinsalzen.

Eine Erklärung dieses Verhaltens ergibt sich aus dem Umstand, daß die Absorptionsbanden des im Ultraviolett absorbierenden Benzols durch verschiedene Substituenten gegen Rot verschoben werden, wie es bekanntlich bei vielen Benzolabkömmlingen an ihren Schwingungskurven ersichtlich ist. Durch fortgesetzte Verschiebung der Absorptionsbanden gegen Rot fallen dieselben schließlich in den sichtbaren Teil des Spektrums und lassen den Körper auch für das Auge farbig erscheinen. In den hier beschriebenen Verbindungen verschieben nach Rot entsprechend den Messungen von

[1] Gadamer. Arch. d. Pharm., *235*, 97 (1897).

Baly, Hartley, Ley und anderen Forschern folgende Reste: Die phenolische Hydroxylgruppe besonders nach erfolgter Salzbildung, ferner der Rest $-CH=CH-COOH$, der vor allem in Parastellung zur Hydroxylgruppe eine günstige Wirkung besitzt. Daß die Sinapinsäure in alkalischer Lösung eine viel schwächere Gelbfärbung erzeugt als der Äthylester, ergibt sich nach der Arbeit von Baly und K. Schäfer[1] aus dem Umstande, daß durch die Veresterung der Carboxylgruppe das Carbonyl des Restes $-CH=CH-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{C}}=O$ ungesättigter und daher für die Farbbildung geeigneter wird als der $-\underset{|}{C}=O$ Rest der freien Carboxylgruppe. Es wäre von Interesse, bei den hier beschriebenen Verbindungen die allmähliche Verschiebung der Absorptionsbanden in den sichtbaren Teil des Spektrums infolge Einführung von Substituenten durch Bestimmung der Schwingungskurven messend zu verfolgen.

Experimentelles.[2]

Darstellung der Sinapinsäure.

Zunächst wurde Trimethylgallussäure nach den Angaben von Ernst Späth[3] hergestellt und nach Graebe und Martz[4] in 3, 5-Dimethylgallussäure übergeführt. Gemäß den Resultaten von Lepsius[5] erhielt ich daraus leicht Carbäthoxysyringasäure und dessen Säurechlorid, das nach dem Rosenmundschen Verfahren[6] in den entsprechenden Aldehyd übergeführt wurde.

3 Portionen von je 12 *g* bei 100° getrockneter Carbäthoxysyringasäure vom Schmelzpunkte 180° wurden mit 20 *cm*³ wasserfreiem Toluol übergossen, 9·3 *g* gepulvertes

---

[1] Baly und Schäfer, Journ. Chem. Soc., *93*, 1806.

[2] Zum Teil mitbearbeitet von Gertrude Gibian.

[3] Späth, Mon. f. Chem., *40*, 140 (1919).

[4] Graebe und Martz, Ann. d. Chem., *340*, 220 (1905).

[5] Lepsius, Ann. d. Chem., *406*, 17 (1814).

[6] Rosenmund, l. c.

Phosphorpentachlorid hinzugegeben und schwach erwärmt. Unter Chlorwasserstoffentwicklung ging allmählich alles in Lösung. Nun wurden die Phosphorchloride und das Toluol im Vakuum abdestilliert, einige Minuten auf 110° erhitzt und nach neuerlichem Hinzufügen von 20 cm^3 wasserfreiem Toluol nochmals im Vakuum eingedampft, um so die letzten Reste der Phosphorchloride zu entfernen. Der zurückbleibende ölige Rückstand, der das schon von Lepsius erhaltene Carbäthoxysyringasäurechlorid enthalten mußte, wurde ohne weitere Reinigung mit 45 cm^3 wasserfreiem Toluol gelöst, 5 g fünfprozentiges Palladium-Bariumsulfat hinzugegeben, im Paraffinbade auf 120 bis 125° erhitzt und gut gereinigter Wasserstoff solange durchgeleitet, bis am Kühlerende kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Die von den drei Partien gewonnenen Lösungen wurden in einer Schüttelflasche mit einer Mischung von 90 g Natriumbisulfit in 300 cm^3 Wasser $1^1/_2$ Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann abgesaugt, die wässerige Lösung vom Toluol getrennt und durch ein genäßtes Filter gegossen. Hierauf wurde in einem Rundkolben mit dem $1^1/_2$fachen der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt und unter mäßigem Erwärmen solange evakuiert, bis die gesamte schwefelige Säure entfernt war. Der hierbei ausfallende rein weiße Aldehyd wog 16·5 g und schmolz nach kurzem Trocknen am Wasserbade bei 98 bis 99°, nach dem Umlösen aus Alkohol und Wasser bei 100 bis 101°. Die Analyse stimmt auf den erwarteten Carbäthoxysyringaaldehyd.

0·1774 g Substanz gaben 0·3686 g CO_2 und 0·0911 g H_2O. Gef. C 56·68, H 5·75%. Ber. für $C_{12}H_{14}O_6$ C 56·68, H 5·55%.

Durch fünfminutenlanges Erhitzen von 0·3 g dieses Aldehyds mit der doppelten der berechneten Menge n.-NaOH im Vakuum und nachfolgendes Ansäuern erhielt ich in fast quantitativer Ausbeute den schwach gelb gefärbten Syringaaldehyd vom Schmelzpunkte 112 bis 113°.[1] Dieser Körper gab beim Methylieren mit Dimethylsulfat und Ätznatron den schon früher dargestellten Trimethylgallusaldehyd.

[1] Graebe und Martz, l. c.; Mauthner, l. c.

Zur Kondensation des Carbäthoxysyringaaldehyds mit Malonsäure wurden 8·9 *g* des Aldehyds mit 18 *g* Malonsäure und 18 *g* Eisessig 16 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt, wobei der größte Teil des Reaktionsproduktes als weiße Krystallmasse sich ausschied.

Nun wurde Wasser hinzugefügt, das abgeschiedene Produkt in kaltem Kaliumbikarbonat gelöst und das klare Filtrat schwach angesäuert, wobei die 4-Carbäthoxy, 3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure als weißes Krystallpulver vom Schmelz- und Zersetzungspunkte 214 bis 216° sich ausschied. Durch Umlösen aus heißem wässerigem Alkohol stieg der Zersetzungspunkt, der von der Geschwindigkeit des Erhitzens etwas abhängt, auf 216 bis 217°. Die Ausbeute war 90% der berechneten.

0·12285 *g* Substanz gaben 0·2394 *g* CO_2 und 0·0554 *g* H_2O. Gef. C 53·15, H 5·05%, ber. für $C_{15}H_{16}O_9$ C 52·90, H 4·74%.

Zur Darstellung der entsprechenden Zimtsäure wurden Mengen von je 1 *g* der 4-Carbäthoxy, 3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure in einem Rundkölbchen in Verbindung mit der gut wirkenden Pumpe 2 bis 3 Minuten im Metallbade auf 220 bis 230° erhitzt, wobei die lebhafte Kohlendioxydentwicklung vorüber war. Die so gebildete Carbäthoxysinapinsäure erstarrte sogleich krystallinisch und schmolz nach dem Umlösen aus wenig Äthylalkohol unter Versetzen mit Wasser bei 174°.

0·1555 *g* Substanz gaben 0·3223 *g* CO_2 und 0·0686 *g* H_2O. Gef. C 56·55, H 4·94%. Ber. für $C_{14}H_{16}O_7$ C 56·74, H 5·44%.

Die Ausbeuten waren sehr gute. Die noch hergestellten Portionen an roher Carbäthoxysinapinsäure wurden nicht weiter gereinigt, sondern sogleich zu Sinapinsäure verseift. Man gibt in das Rundkölbchen, in welchem die Kohlensäureabspaltung vorgenommen worden war, 20 cm^3 n.-Natronlauge, verschließt mit einem weichen mit Hahn versehenen Kautschukstöpsel, evakuiert und erhitzt am Wasserbade, bis die gesamte Säure gelöst ist und setzt hierauf das Erhitzen noch etwa 3 bis 4 Minuten fort. Nun wird gekühlt, Luft

eingelassen, rasch filtriert und angesäuert. Es fielen 0·79 *g*, d. i. 90 Prozent der für 4-Carbäthoxy, 3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure berechneten Menge fast reiner Sinapinsäure vom Schmelzpunkte 188 bis 190° aus. Durch Umlösen aus heißem Wasser stieg der Schmelzpunkt, der stets unter Bläschenbildung erfolgte, auf 190 bis 191°, während Gadamer den Schmelzpunkt der aus natürlichem Sinapin erhaltenen Sinapinsäure zu 191 bis 192° fand. Der Mischschmelzpunkt von natürlicher und synthetischer Sinapinsäure lag bei 190 bis 191°. Löst man gleiche Teile natürlicher und synthetischer Sinapinsäure auf einen Objektträger nebeneinander in wenig heißem Wasser und läßt erkalten, so erscheinen unter dem Mikroskop die Krystalle der beiden Sinapinsäuren von gleicher Form zumeist X-förmig angeordnet.

Der krystallwasserhältige Äthylester der synthetischen Sinapinsäure schmilzt ebenso wie der der natürlichen, welchen J. Gadamer[1] herstellte, bei 80° und wird beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum unter Wasserabgabe weich.

Veresterung des Oxäthyldimethylamins durch Sinapinsäure.

Zu diesem Zwecke wurde vorerst Sinapinsäure in Azetylsinapinsäure übergeführt. Leichter als nach Gadamer geschieht diese Umwandlung auf folgende Weise:

3·8 *g* synthetische Sinapinsäure, welche bei 100° im Vakuum getrocknet worden war, wurden mit 8 cm^3 Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vermischt. Unter Erwärmen ging die Sinapinsäure in Lösung. Nach einiger Zeit schied sich Azetylsinapinsäure aus und schließlich erstarrte das Ganze. Nach 6 Stunden wurde mit Wasser gut verrührt, dann abgesaugt, zuerst im Vakuum und schließlich bei 100° im Vakuum getrocknet, wobei das Produkt vollkommen geruchlos wurde. Der weiße, etwas rötlich angefärbte rohe Körper schmolz übereinstimmend mit den Angaben J. Gadamer's über aus natürlicher Sinapinsäure hergestellter Azetylsinapinsäure bei 180 bis 186°. Durch Lösen mit wenig Essigester und fraktionierte Fällung

[1] Arch. d. Pharm., *235*, 103 (1897).

mit Petroläther stieg der Schmelzpunkt des nun rein weißen Körpers auf 188 bis 193°, blieb aber noch immer unscharf. Der Mischschmelzpunkt von Azetylsinapinsäuren, die teils aus synthetischer teils aus natürlicher Sinapinsäure hergestellt worden waren, gaben keine Depression. Die Ausbeute war quantitativ.

Zur Darstellung des Säurechlorids wurden 1·12 *g* längere Zeit bei 100° im Vakuum getrockneter Azetylsinapinsäure mit 15 *cm*³ wasserfreiem Toluol übergossen und 1·5 *g* Phosphorpentachlorid hinzugefügt und schwach erwärmt. Nach dem Lösen wurde niedrig siedender Petroläther hinzugegeben und evakuiert, bis sich reichlich schöne weiße Kryställchen abschieden, die nach dem Absaugen, Waschen mit Petroläther und Trocknen im Vakuum bei 142 bis 144° schmolzen. Die Chlorbestimmung stimmt auf Azetylsinapinsäurechlorid.

0·1295 *g* wurden in verdünnter reiner Natronlauge eingetragen, nach dem Lösen noch einige Zeit stehen gelassen und dann mit verdünnter Salpetersäure die Sinapinsäure, die als solche identifiziert wurde, ausgefällt. Im Filtrat wurde Chlor wie gewöhnlich bestimmt. Gef. AgCl 0·0639 *g*, d. i. 12·20%. Ber. für $C_{13}H_{13}O_5Cl$ Cl 12·46%.

0·69 *g* des reinen Azetylsinapinsäurechlorids wurde in 1·5 *g* Oxäthyldimethylamin[1] eingetragen, wobei unter Erwärmung Umsetzung eintrat. Das in Wasser gelöste Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende ölige Rückstand wurde zur Entfernung von noch beigemengtem Oxäthyldimethylamin längere Zeit auf 80° im Vakuum erwärmt. Das 0·49 *g* schwere Reaktionsprodukt war schließlich glasig erstarrt, schwach gelblich gefärbt und zeigte keine Neigung zu krystallisieren. Die Verbindung wurde als Goldsalz analysiert. Zur Darstellung desselben wurden 0·23 *g* des Aminoesters in 15 *cm*³ verdünnter Salzsäure gelöst, von einer geringen Trübung abfiltriert und dann 0·32 *g* Natriumgoldchlorid hinzugefügt. Hierbei fiel eine gelbe amorphe, zu einem harzigen Klumpen sich vereinigende Masse aus. Nach dem Trocknen im Vakuum war es ein sprödes bräunliches Harz.

[1] Knorr und Matthes, Ber. Deutsch. chem. Ges., *34*, 3483 (1901).

0·08765 *g* gaben beim Verglühen 0·0250 *g* Gold. Gef. Au 28·52%. Ber. für $C_{17}H_{23}O_6N.HAuCl_4.H_2O$ 28·36% Au.

Diese Verbindung ist jedenfalls noch nicht rein.

Die zuletzt beschriebenen zwei Substanzen wurden zur Durchführung der Analyse dargestellt. Für die Weiterverarbeitung der Azetylsinapinsäure zum Sinapin wurde in folgender vereinfachter Weise gearbeitet.

Das aus 3·8 *g* trockener Azetylsinapinsäure, 3·1 *g* Phosphorpentachlorid in 30 cm^3 Toluol durch Erwärmen hergestellte Azetylsinapinsäurechlorid wurde im Vakuum bei 60 bis 80° vom Toluol und den Phosphorchloriden befreit, dann in 20 cm^3 wasserfreiem Toluol gelöst und 5 *g* wasserfreies Oxäthyldimethylamin hinzugefügt, wobei unter ziemlicher Erwärmung Umsetzung eintrat. Das nach 12 Stunden mit Wasser versetzte Reaktionsprodukt wurde in einem Scheidetrichter gebracht und mit Äther nachgewaschen. Nun wurde in folgender Weise der Azetylrest abgespalten, ohne größere Mengen des gesuchten Esters zu verseifen. In den Scheidetrichter wurden Eisstückchen gegeben und hierauf 100 cm^3 fünfprozentige Natronlauge, die auf 0° abgekühlt worden war, hinzugefügt. Nun wurde der evakuierte Scheidetrichter 5 Minuten lang kräftig geschüttelt, wobei teilweise Abspaltung der Azetylgruppe des Aminoesters eintrat und das Reaktionsprodukt mit intensiv gelber Farbe in Lösung ging. Die wässerige Lösung wurde abgetrennt, zur Abbindung des freien Ätznatrons mit 20 *g* fein gepulvertem Kaliumbikarbonat versetzt und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Die ätherische Lösung gab beim Abdestillieren ein gelbes Krystallpulver. Jene Äther-Toluollösung, welche das azetylhältige Rohprodukt enthalten hatte, wurde nun in eben beschriebener Weise so oft mit eiskalter fünfprozentiger Natronlauge behandelt, bis die beim Versetzen mit Kaliumbikarbonat erhaltene Lösung beim Ausäthern keinen merklichen Rückstand mehr gab. Die beim Abdampfen der ätherischen Lösungen erhaltenen gelben Krystalle sind der gesuchte Oxäthyldimethylaminoester der Sinapinsäure. Die Ausbeute ist 2·4 *g*, d. i. 61 Prozent der für die verwendete Sinapinsäure berechneten Menge. Der Schmelzpunkt des rohen Körpers lag bei etwa 95°, stieg

aber durch Schmelzen im Vakuum bei 130° und Erstarrenlassen auf 126 bis 127°. Durch Lösen in wenig heißem Chloroform und Versetzen mit Äther, in welchem der krystallisierte Körper schwer löslich ist, erhielt ich gelbliche Kryställchen vom Schmelzpunkte 127·5 bis 128·5°. Die Analysen stimmen auf den erwarteten Sinapinsäureester des Oxäthyldimethylamins.

0·1587 *g* gaben bei der Verbrennung 0·3538 *g* CO_2 und 0·1029 *g* H_2O.

0·2487 *g* gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 11·6 *cm³* Stickstoff bei 16° und 752 *mm*. Gef. I. C 60·82, H 7·26. II. N 5·36%. Ber. für $C_{15}H_{21}O_5N$ C 60·99, H 7·17, N 4·74%.

Die Anwesenheit eines freien phenolischen Hydroxyls ist daraus ersichtlich, daß der Körper in verdünnter Natronlauge leicht löslich ist.

Synthetisches Sinapin.

1·6 *g* des vorher erhaltenen Dimethylaminoäthylester der Sinapinsäure wurden zur Überführung in synthetisches Sinapinjodid in wenig säurefreiem Chloroform gelöst und überschüssiges Jodmethyl hinzugefügt. Sogleich schied sich eine harzige, bald krystallinisch erstarrende Masse aus und nach einigen Stunden war die Umsetzung vollendet. Der durch langsames Abdunsten erhaltene Rückstand wurde in heißem Wasser gelöst, filtriert und mit Jodkalilösung versetzt. Die beim Erkalten reichlich ausgeschiedenen Krystalle wogen wasserfrei 2·32 *g*, demnach ist die Ausbeute 98 Prozent der berechneten. Das Rohprodukt schmolz bei 183 bis 185°, doch stieg der Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umlösen aus wenig Wasser auf 185 bis 186°. Das natürliche Sinapinjodid, das J. Gadamer[1] aus dem sauren Sulfat des Sinapins herstellte, schmilzt nach den Angaben dieses Forschers bei 178 bis 179°. Ich fand indes für das natürliche Sinapinjodid, das ich wie folgt darstellte, den Schmelzpunkt 185 bis 186°. Das aus schwarzem Senf hergestellte Sinapinrhodanid ist im Wasser schwerer löslich als Sinapinjodid. Nun wird aber

[1] l. c.

die Löslichkeit des letzteren Körpers in Wasser bei Anwesenheit von Jodkalium so gering, daß aus einer heißen Lösung von Sinapinrhodanid nach Zusatz von Jodkali sofort reines Sinapinjodid sich ausscheidet, das denselben Schmelzpunkt hat wie der von mir synthetisch erhaltene Körper und auch nach dem Vermischen beider Substanzen bei 185 bis 186° schmolz. Das Gemisch von natürlichem Sinapinjodid und natürlichem Sinapinrhodanid schmolz bei 158 bis 164°. Die Analyse des synthetisch erhaltenen Jodids stimmt mit den Resultaten Gadamer's überein.

0·2738 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·1471 *g* AgJ. Gef. J 29·04%, ber. für $C_{16}H_{24}O_5NJ$ 29·03% J.

0·3261 *g* Substanz, die bei 100° getrocknet worden war, nahmen nach längerem Liegen an der Luft 0·0392 *g* Wasser auf und blieben dann gewichtskonstant. Bei nachfolgendem Erhitzen auf 100° wurden wieder 0·3261 *g* wasserfreie Substanz erhalten. Die Wasseraufnahme und Abgabe beträgt 10·77% auf wasserhältiger Substanz berechnet. Für $C_{16}H_{24}O_5NJ.3\,H_2O$ berechnet sich eine Gewichtsabnahme von 11·01%.

Auch J. Gadamer findet beim natürlichen Sinapinjodid 3 Moleküle Krystallwasser, die leicht abgegeben werden.

Aus dem synthetischen Sinapinjodid erhält man in quantitativer Ausbeute das Rhodanid, wenn man eine heiße Lösung des Jodids mit konzentrierter Rhodanammonlösung versetzt, wobei nach kurzem Stehen die Lösung infolge Abscheidung des voluminösen Sinapinrhodanids erstarrte. Nun wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Körpers liegt bei 180 bis 181°, den Schmelzpunkt des natürlichen Sinapinrhodanids fand ich bei derselben Temperatur, also nur 2° höher als Gadamer.

0·1844 *g* wasserfreie Substanz nahmen beim Liegen an der Luft 0·0086 *g* Wasser auf und gaben dieselbe Menge wieder bei 100° ab.

0·1708 *g* gaben 0·3496 *g* CO_2 und 0·1000 *g* H_2O.

0·1844 *g* wasserfreies Salz gaben 0·0862 *g* AgCNS. Gef. I. Wasseraufnahme und Abgabe 4·66% der wasserhältigen Substanz, während sich für $C_{17}H_{24}O_5N_2S.H_2O$ 4·66% berechnet. Gef. II. C 55·84, H 6·55, CNS 16·35%. Ber. für $C_{17}H_{24}O_5N_2S$ C 55·40, H 6·57, CNS 15·77%.

Löst man auf einem Objektträger nebeneinander synthetisches und natürliches Sinapinrhodanid in wenig heißem Wasser und läßt erkalten, so erscheinen in beiden Fällen gleichartig ausgebildete meist zu Büscheln vereinigte Nadeln. Natürliches und synthetisches Sinapinrhodanid sind schwach gelblich gefärbte Substanzen.

Aus dem Rhodanid gewann ich endlich nach Babo und Hirschbrunn[1] das saure Sinapinsulfat, das mit dem natürlichen von Gadamer genauer untersuchten Körper identisch war. Dies zeigte sowohl der Vergleich unter dem Mikroskop, die Schmelzpunkte und die Analysen. Der Schmelzpunkt des synthetischen Körpers lag bei 190 bis 191°. Bei derselben Temperatur schmolz auch das natürliche saure Sulfat und das Gemisch beider Substanzen.

0·2720 *g* krystallwasserhältige Substanz gaben beim Trocknen bei 100° 0·0219 *g* Gewichtsverlust.

0·2501 *g* der krystallwasserhältigen Substanz gaben nach Zusatz von 5·8 *cm*³ KOH (1 *cm*³ enthielt 0·00555 *g* KOH) gerade Eintritt der Gelbfärbung. Gef. I. 8·05% H_2O, II. 0·0322 *g* KOH. Ber. für $C_{16}H_{24}O_5N.HSO_4.2\,H_2O$ 8·13% H_2O, 0·0316 *g* KOH.

Gadamer fand beim natürlichen Körper ebenfalls 2 Moleküle Krystallwasser, gibt aber den Schmelzpunkt etwas tiefer 186 bis 188° an.

Je $^1/_{10000}$ Mol Syringaaldehyd, Carbäthoxysinapinsäure, 4-Carbäthoxy, 3, 5-Dimethoxybenzalmalonsäure, Sinapinsäure, Sinapinsäureäthylester, ferner der Dimethylaminoäthylester der Sinapinsäure und Sinapinrhodanid wurden mit je 50 *cm*³ destilliertem Wasser übergossen und je 1 *cm*³ n.-Natronlauge hinzugefügt. Die drei ersten Substanzen wurden farblos gelöst, die Sinapinsäure schwach gelblich, die drei letzten Stoffe aber intensiv gelb.

[1] L. c.

Löslichkeitsbeeinflussung von Chlorat durch Chlorid und ihre Abhängigkeit von der Temperatur

Von

Jean Billiter

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1920)

Bekanntlich gehören die Chlorate der Alkalimetalle zu den Verbindungen, deren Löslichkeit in Wasser mit steigender Temperatur stark ansteigt. So lösen 100 *g* Wasser bei 0° 82 *g*, bei 100° 204 *g* Natriumchlorat auf,[1] die Löslichkeit wird durch die Temperatursteigerung also mehr wie verdoppelt, während die Löslichkeit des Kaliumchlorats in demselben Temperaturintervall von 3·3 auf 56·0 ansteigt, also nahezu verzwanzigfacht wird.[2] Von dieser Erscheinung zieht die Technik bekanntlich Nutzen, indem sie chloridfreie Chlorate durch Abkühlung chloratreicher Chloridlösungen abscheidet.

Als ich aber gelegentlich versuchte, Chlorate der Alkalimetalle (insbesondere $NaClO_3$) aus nahezu gesättigter Lösung ihrer Chloride umzukrystallisieren, beobachtete ich zu meiner Überraschung, daß sich statt des erwarteten voluminösen Krystallbreies höchstens spärliche, kleine Krystalle beim Abkühlen der an Chlorat gesättigten, sehr chloridreichen Lösung abschieden. Nun wird die Löslichkeit der Chlorate, wie die

---

[1] Kremers, Pogg. Ann., XCVII, 5 (1856).

[2] Landolt-Börnstein, Tabellen (nach den Daten von Gay-Lussac).

der meisten Salze durch Chloridzusatz vermindert; die Tatsache, daß die Löslichkeit der Chlorate in sehr konzentrierten Chloridlösungen nach dem eben angeführten Versuchsergebnis bei höheren Temperaturen nicht wesentlich größer zu sein scheint als bei tieferen Temperaturen, schien mir darauf hinzuweisen, daß die Löslichkeitsverminderung des Chlorats durch Chlorid bei höherer Temperatur eine andere (größere) sein dürfte als bei tieferer Temperatur.

Da diese Vermutung in Widerspruch zu der auf Grund der bisherigen Beobachtungen aufgestellten Regel steht, daß die relative Löslichkeitsverminderung von der Temperatur nahezu unabhängig ist,[1] sah ich mich veranlaßt, die Löslichkeitsverhältnisse in dem herangezogenen Beispiele näher zu untersuchen. Diese im Wesen sehr einfache Aufgabe stößt auf mancherlei experimentelle Schwierigkeit, weil die konzentrierten heißen Lösungen schon während der Probenahme oft Krystalle infolge geringer Abkühlung abscheiden, wodurch die exaktere analytische Bestimmung gestört wird.

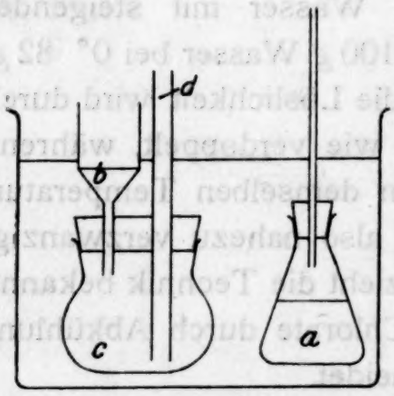


Fig. 1.

Da es mir nicht so sehr um große Präzision als um die sichere Ermittlung der Tatsache zu tun war, ob die Löslichkeitsbeeinflussung in erheblichem Maße durch Temperaturänderung beeinflußt wird oder nicht, wurden die Bestimmungen mit der auf Fig. 1 skizzierten Apparatur ausgeführt, welche wohl nicht ganz genaue Werte gibt, aber einfach zu handhaben ist. Die zu untersuchende Lösung wurde dabei im Kolben *a* hergestellt. Um sicher zu sein, daß Sättigung erreicht war, stellte ich meist die Lösung außerhalb des Thermostaten bei einer Temperatur her, welche die des

[1] Cf. z. B. Rothmund, Zeitschr. für phys. Chemie, XXXIII, 401 (1900). id.: Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907, p. 154: »Jedenfalls geht aus allen Versuchen hervor, daß die Veränderlichkeit der relativen Löslichkeitserniedrigung mit der Temperatur von ganz anderer Größenordnung ist als diejenige der Löslichkeit selbst.«

Thermostaten übertraf und brachte dann erst den Kolben, der noch Bodenkörper enthielt, in die Thermostatenflüssigkeit. Eine Krystallabscheidung (in Gegenwart von Bodenkörper) zeigte an, daß die Probe gesättigt sein mußte und nicht übersättigt sein konnte. In zweifelhaften Fällen wurden zur Feststellung, ob Sättigung erreicht war, mehrere Proben in größeren Zeitintervallen, während welcher die Proben geschüttelt wurden, entnommen. Die Entnahme der Probe zur Analyse erfolgte derart, daß ein Teil der Lösung des Kolbens *a* möglichst rasch durch das Filter *b* in den Kolben *c* befördert wurde. Aus dem Kolben *c* wird dann die Probe durch das Rohr *d* mittels einer Pipette entnommen, welche durch Aufbewahren in einer im Thermostaten angeordneten leeren Eprouvette auf die Temperatur der Probe gebracht worden war.

Trotz Anwendung dieser Vorsichtsmaßnahmen muß die Probenahme bei höherer Temperatur sehr schnell erfolgen, um vorzeitige Krystallisation zu verhüten. Durch Verwendung von Pipetten, die in Art der Dewar'schen Gefäße mit einem Doppelmantel ausgerüstet waren, deren Zwischenraum evakuiert war, konnte die Krystallisation sehr zurückgedrängt, aber an der Spitze der Pipette nicht ganz verhütet werden. Es gelingt aber auch dann die Proben zu verwenden, wenn Krystallisation eingetreten ist, sofern man Pipetten benützt, die auf Ausspülen geeicht sind und ihren Inhalt (respektive die an den Innenwänden der Pipette nach Ablaufen der Probe anhaftenden Krystalle) mittels Wasser in die Probe nachspült. Auch kann man den Inhalt der Pipetten, in welchen Krystallisation bereits eingetreten ist, dadurch klären, daß man die oben mit dem Daumen verschlossenen Pipetten solange in eine hohe, heißes Wasser enthaltende Eprouvette hält, bis der Inhalt der Pipette wieder ganz durchsichtig geworden ist, dann die Pipette rasch herauszieht und ihren Inhalt in die Eprouvette ablaufen läßt. Die Temperatur des Wassers in der Eprouvette muß natürlich etwas höher sein wie die Temperatur bei der Probenahme. Endlich kann man die Pipetten vor der Probenahme auch durch direktes Eintauchen in die Thermostatenflüssigkeit auf die gewünschte Temperatur bringen, wenn man ihre Spitze durch eine Gummikappe verschließt, die man vor Verwendung

der Pipette rasch abzieht und wenn man durch einen aufgeschobenen Schutzring aus Gummi (oder durch rasches Abwischen mit einem heißen Tuche) verhindert, daß während oder nach der Probenahme Feuchtigkeitstropfen von der Außenwand der Pipette in die Probe gelangen; doch habe ich letztere Arbeitsweise nur gelegentlich und mit einigem Mißtrauen angewendet.

Die im folgenden mitgeteilten Zahlen sind auf dem vorstehend beschriebenen Weg ermittelt worden. Zur Erlangung präziserer Zahlen wird der auf Fig. 2 dargestellte Apparat verwendet werden, welcher den Apparaten, die von V. Meyer, Reicher und Deventer, Goldschmidt und Pawleski angegeben wurden, ähnelt, aber doch für die vorliegenden Zwecke etwas abgeändert wurde und dessen Einrichtung wohl ohne nähere Erläuterung aus der Figur zu entnehmen sein dürfte. Der ganze Apparat ist in die Thermostatenflüssigkeit versenkt, welche bis über das Heberohr reichen muß, durch welches die Probe mittels Einblasen aus dem Lösegefäß durch ein Filter in das zur Probenahme dienende Gefäß befördert wird.

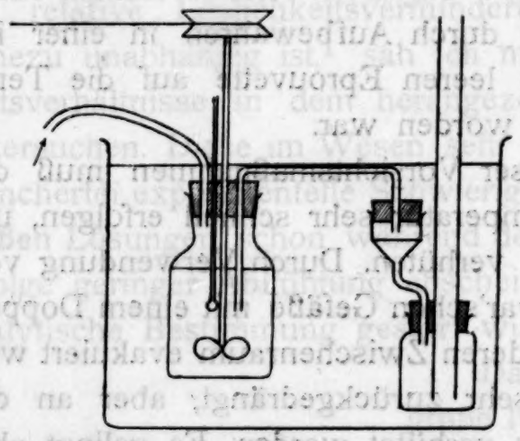


Fig. 2.

Zur Bestimmung des Chloratgehaltes der Proben wurde der Inhalt der Eprouvetten in titrierte, überschüssige, saure Ferrosulfatlösung entleert, welche unter Luftabschluß im Kohlensäurestrom erhitzt und nach dem Abkühlen und Verdünnen, mittels Kaliumpermanganat zurücktitriert wurde.

Die in der Literatur angegebenen Löslichkeitszahlen für Chlorate sind nach der Konzentrationszählung nach Raoult (Gewichtsmenge, die in der Gewichtseinheinheit des Lösungsmittels gelöst ist) bestimmt worden; die im folgenden mitgeteilten Ziffern sind sämtlich nach der Konzentrationszählung von Arrhenius ermittelt worden (Raumlöslichkeit) und stellen

somit die Gewichtsmengen gelösten Stoffes dar, welche in der Volumeinheit Lösung enthalten sind. Gemessen wurde die Löslichkeit von Natriumchlorat[1] in Wasser und in Kochsalzlösungen wechselnder Konzentration im Temperaturintervalle von 20 bis 100°. Die Mitteilung der analog veränderlichen Sättigungszahlen von Kaliumchlorat in Kaliumchloridlösungen bleibt einer späteren Publikation vorbehalten.

Raumlöslichkeit von Natriumchlorat in Wasser.

Temperatur	Gramm Natriumchlorat in 100 cm^3 Lösung
20°	72·2
30	77
40	82
50	86·6
60	91·3
70	96
80	100·2
90	106
100	111

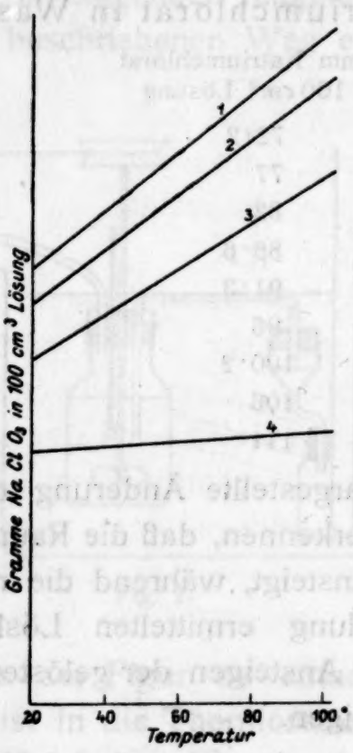
Die auf Fig. 3 graphisch dargestellte Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur läßt erkennen, daß die Raumlöslichkeit linear mit der Temperatur ansteigt, während die nach der Raoult'schen Konzentrationszählung ermittelten Löslichkeitsziffern ein rascheres als lineares Ansteigen der gelösten Menge mit steigender Temperatur anzeigen.

Raumlöslichkeit von Natriumchlorat in Kochsalzlösungen.

Temperatur	Gehalt der Kochsalzlösung		
	10%	20%	32%
	Gramm $NaClO_3$ in 100 cm^3 Lösung		
20°	66	57·4	41·8
40	75	65	42
60	83·5	70	42·4
80	92	77	43·3
100	102	87	44

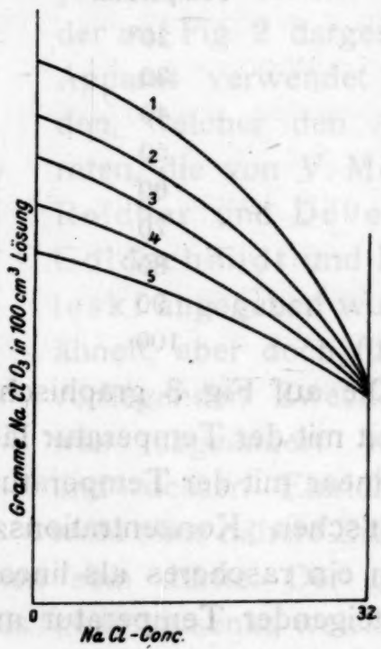
[1] Das elektrolytisch hergestellte Natriumchlorat war zur Reinigung mehrmals umkrystallisiert worden.

Die Bedeutung der ermittelten Zahlen tritt auf der graphischen Darstellung der Fig. 3 und 4 deutlicher vor Augen. Auf Fig. 3 ist die Zunahme der Löslichkeit des Natriumchlorates mit steigender Temperatur dargestellt, auf Fig. 4 die Abnahme der Löslichkeit des Natriumchlorats mit steigender Konzentration des Kochsalzgehaltes der Lösung. Es ist deutlich ersichtlich, daß die, in Wasser, rasche Steigerung der Löslichkeit mit



1. Löslichkeit in Wasser.
2. » » 10prozent. NaCl-Lösung.
3. » » 20 » »
4. » » 32 » »

Fig. 3.



1. Bei 100°
2. » 80
3. » 60
4. » 40
5. » 20

Fig. 4.

steigender Temperatur bei größerer Chloridkonzentration langsamer wird, bis die Löslichkeit in nahezu gesättigter Kochsalzlösung kaum mehr einen nennenswerten Temperaturkoeffizienten aufweist, so daß es kaum gelingt, größere Mengen von Natriumchlorat durch Umkrystallisation aus gesättigter Kochsalzlösung zu gewinnen.

Die Löslichkeitsbeeinflussung des Natriumchlorats durch Natriumchlorid ändert sich also, besonders in konzentrierteren

Natriumchloridlösungen, in erheblichem Maße mit der Temperatur und diese Veränderung ist von derselben Größenordnung wie diejenige der Löslichkeit selbst. Die Löslichkeit von Natriumchlorat in 32prozentiger Kochsalzlösung beträgt, in Prozenten der Löslichkeit in Wasser ausgedrückt:

Temperatur	Löslichkeit von $NaClO_3$	Löslichkeitserniedrigung
	in Prozent der Löslichkeit in Wasser	
20°	58 %	42 %
40	51·2	48·8
60	46·9	53·1
80	43·2	56·8
100	39·6	61·4

Die relative Löslichkeitserniedrigung steigt also im Temperaturintervall von 20 bis 100° um rund 50%.

Daß man bisher annahm, daß die relative Löslichkeitsänderung von der Temperatur nahezu unabhängig sei, mag seine Erklärung darin finden, daß vorläufig noch wenig experimentelles Material vorliegt, zum anderen darin, daß die Messungen vorzugsweise an Substanzen von nicht besonders großer Löslichkeit vorgenommen wurden, während die Abweichungen in höher konzentrierten Lösungen deutlicher werden. Immerhin ist es bemerkenswert, daß Rothmund[1] im Temperaturintervall von 0 bis 40° eine, wenn auch nur rund fünfprozentige, Änderung der Löslichkeitsbeeinflussung von Phenylthiocarbamid durch Kaliumsulfat im gleichen Sinne beobachten konnte. Die Löslichkeitserniedrigung, die bei 0° 38% betrug, stieg bei 40° auf 40%.

Aus den mitgeteilten einfachen Versuchsergebnissen lassen sich Schlußfolgerungen theoretischer Natur und Richtlinien für die technische Darstellung von Chlorat ziehen.

Bezeichnet man nach der üblichen Nomenklatur mit η_0 die Löslichkeit in reinem Wasser, mit η die Löslichkeit in

[1] Rothmund, Zeitschr. für phys. Chemie, XXXIII, 401 (1900).

Salzlösung, mit Q_0 und Q die bezüglichen Lösungswärmen, dann ist nach van t'Hoff's Formel:[1]

$$\frac{d \ln \frac{\eta_0}{\eta}}{dT} = \frac{Q_0 - Q}{RT^2}.$$

Wenn nun die relative Löslichkeitserniedrigung $\frac{\eta_0 - \eta}{\eta}$ von der Temperatur abhängig ist, so ist es auch der Ausdruck $\frac{\eta_0}{\eta}$; somit wird:

$$\frac{d \ln \frac{\eta_0}{\eta}}{dT} \lessgtr 0, \qquad Q_0 \gtrless Q.$$

Die Lösungswärme von Chlorat in konzentrierter Chloridlösung ist somit der Lösungswärme in Wasser ungleich und, da die relative Löslichkeitsbeeinflussung mit steigender Temperatur zunimmt, der Quotient $\frac{\eta_0}{\eta}$ also größer wird,[2] muß $Q_0 - Q$ gleichfalls größer werden, es folgt somit:

$$Q < Q_0.$$

Da die Löslichkeitsbeeinflussung, wie eine thermodynamische Überlegung ergibt, eine gegenseitige sein muß, folgt, daß auch die Löslichkeitsbeeinflussung des Chlorids durch Chlorat von der Temperatur abhängig sein muß.

Als Richtlinie für die technische Darstellung des Chlorats auf elektrolytischem Wege ergeben die hier festgestellten Resultate, daß man nur bei nicht zu hoher Chloridkonzentration des Elektrolyten eine Lösung gewinnen kann, welche reichliche Mengen von chloridfreiem, beziehungsweise chloridarmem Chlorat bei ihrer Abkühlung abscheidet. Da die Stromausbeute bei der Elektrolyse cet. par. mit steigender Chloridkonzentration zunimmt und mit der Vermehrung des Konzentrationsverhältnisses Chlorat : Chlorid sinkt, wird es für die

[1] Rothmund, l. c.

[2] u. zw. nach Figur 4 schneller als linear.

ökonomische Darstellung ein Konzentrationsmaximum geben, das bei mittleren Chloridkonzentrationen liegen wird. Eine Methode, Natriumchlorat mit ständig gleichbleibender hoher Stromausbeute elektrolytisch herzustellen, ergäbe sich darin, die Lösung ständig an Chlorid gesättigt zu erhalten und das Chlorat bei seiner relativ geringen Löslichkeit in gesättigter Kochsalzlösung direkt aus der Zelle in fester Form zu gewinnen (etwa durch Verwendung rotierender Anoden, welche an Kratzern vorbeistreichen); eine solche Gewinnungsmethode würde allerdings kaum technisch sein, weil sie Unbequemlichkeiten und Komplikationen bietet, welche den Ausbeutegewinn nicht lohnend erscheinen lassen.

Alle hier angeschnittenen, noch nicht erledigten Fragen werden gegenwärtig von Herrn G. Taussig bearbeitet.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Raumlöslichkeit von Natriumchlorat in Wasser und Kochsalzlösung nimmt mit steigender Temperatur in linearem Maße zu.

2. Die Löslichkeitsverminderung, welche das Natriumchlorat durch Zusatz von Natriumchlorid erfährt, steigt mit steigender Temperatur. Die Veränderlichkeit der Löslichkeitsbeeinflussung bei steigender Temperatur ist bei größeren Kochsalzkonzentrationen besonders groß.

3. Auf thermodynamischer Grundlage läßt sich voraussehen, daß die Lösungswärme des Natriumchlorats in konzentrierten Kochsalzlösungen bei steigender Temperatur abnimmt und daß auch die Löslichkeit von Kochsalz durch Chlorat bei höherer Temperatur in stärkerem Grade erniedrigt wird, wie bei tieferen Temperaturen.

Die Konstitution des Laudanins

Von

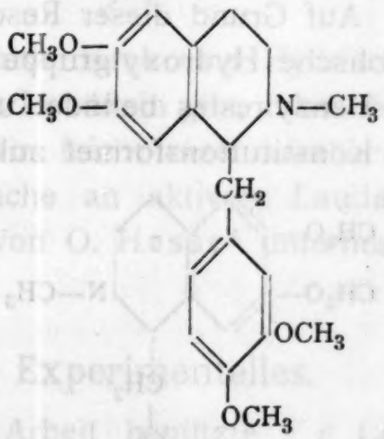
Ernst Späth

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1920)

Allgemeines.

Zu denjenigen Alkaloiden des Opiums, die in dieser Droge in ganz untergeordneter Menge vorkommen und daher weniger untersucht worden sind, gehört das von O. Hesse[1] isolierte Laudanin $C_{20}H_{25}NO_4$. Über die Konstitution dieser Base war bisher bekannt, daß sie drei Methoxylgruppen und einen phenolischen Hydroxylrest enthält und daß ihr das Gerüste des bereits genau erforschten Laudanosins $C_{21}H_{27}NO_4$



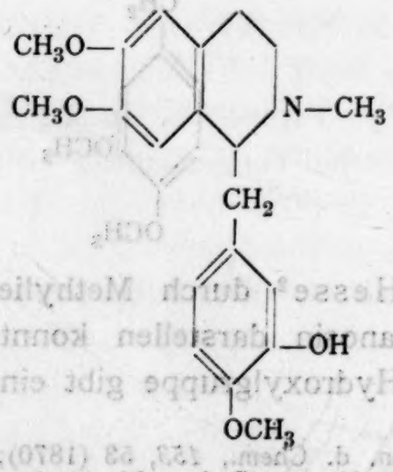
zukommt, da O. Hesse[2] durch Methylieren von Laudanin razemisches Laudanosin darstellen konnte. Über die Lage der phenolischen Hydroxylgruppe gibt eine Arbeit von Guido

[1] O. Hesse, Ann. d. Chem., *153*, 53 (1870); Suppl., *8*, 272 (1872); Ann. d. Chem., *176*, 201 (1875); Ber. Deutsch. chem. Ges., *4*, 694 (1871).

[2] O. Hesse, Journ. f. prak. Chem., [2] *65*, 42 (1902).

Goldschmiedt[1] teilweisen Aufschluß, nach welcher bei der Oxydation des Laudanins Metahemipinsäure aufgefunden wurde. Demnach waren im Laudanin die beiden Hydroxylgruppen des Isochinolinkernes methyliert und die freie phenolische Hydroxylgruppe mußte am Benzylrest hängen. Die bei der Oxydation des Laudanins neben der isolierten Metahemipinsäure zu erwartende Oxybenzolkarbonsäure, welche die Konstitution des Laudanins völlig klarstellen mußte, erhielt Guido Goldschmiedt wahrscheinlich deshalb nicht, weil die meisten Phenolkarbonsäuren bekanntlich der Einwirkung von Kaliumpermanganat nicht Stand halten und weiter abgebaut werden.

Im Folgenden habe ich gleichfalls die Oxydation von Laudanin mit Kaliumpermanganat durchgeführt, nur habe ich vorher die phenolische Hydroxylgruppe durch eine Äthyl- beziehungsweise Carbäthoxygruppe geschützt und gekennzeichnet. Beim Oxydieren von 0·27 *g* Äthyllaudanin, das ich aus Laudanin und Diazoäthan darstellte, erhielt ich eine in Wasser schwer lösliche Säure, die sich als Äthylisovanillinsäure (3-Äthoxy, 4-methoxybenzoesäure) erwies. Durch Behandeln von 0·25 *g* Carbäthoxylaudanin mit Kaliumpermanganat bekam ich Carbäthoxyisovanillinsäure, die ich durch Verseifen in die von R. Wegscheider[2] aus Hemipinsäure erhaltene Isovanillinsäure überführen konnte. Auf Grund dieser Resultate ist bewiesen, daß sich die phenolische Hydroxylgruppe des Laudanins in der Stellung 3 des Benzylrestes befindet und daß daher dem Laudanin folgende Konstitutionsformel zukommen muß:

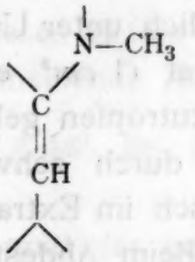


[1] Guido Goldschmiedt, Mon. f. Chem., *13*, 695 (1892).
[2] R. Wegscheider, Mon. f. Chem., *4*, 271 (1883); *16*, 125 (1895).

Alle sonstigen beiläufigen Formeln des Laudanins, z. B. die von Hermann Decker und Theodor Eichler[1] angegebene, welche die Hydroxylgruppe in die Stellung 4 des Benzylrestes verlegt, und noch mehr die letzthin von K. Hess[2] vermutete, in welcher in Unkenntnis der Arbeit G. Goldschmiedt's der Hydroxylrest im Isochinolinkern angenommen wird, sind unrichtig und daher zu streichen.

Schließlich habe ich noch aus Laudanin und Diazomethan razemisches Laudanosin erhalten und damit die Angabe von O. Hesse über die Zusammengehörigkeit dieser beiden Alkaloide bestätigt gefunden.

Das Laudanin gehört zu der geringen Anzahl von Alkaloiden, welche trotz der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatomes keine optische Aktivität zeigen. Ob die Inaktivität dieses Alkaloids darauf beruht, daß, wie K. Hess[3] annimmt, beim Aufbau der Base ein Zwischenprodukt der Formel



entsteht, welches dann durch eine Hydrierung ohne Enzymwirkung razemisches Laudanin gibt, oder ob aktives Laudanin wie etwa Hyoscyamin leicht razemisierbar ist, werden erst Razemisierungsversuche an aktivem Laudanin, dessen Darstellung vergeblich von O. Hesse[4] unternommen worden ist, lehren.

Experimentelles.

Das in dieser Arbeit benützte 1 *g* Laudanin (Merck) verdanke ich Herrn Professor Herzig (Wien).

---

[1] Herm. Decker und Th. Eichler, Ann. d. Chem., *395*, 378 (1913).

[2] K. Hess, Ber. Deutsch. Chem. Ges., *53*, 122 (1920).

[3] K. Hess, l. c.

[4] O. Hesse, Journ. f. pr. Chemie, [2], *65*, 42 (1902).

Das Äthylieren des Laudanins erfolgte mit dem nach H. von Pechmann[1] hergestellten Nitrosoäthylurethan. 0·5 *g* Laudanin wurden in 20 *cm*³ 96prozentigem Äthylalkohol gelöst, 1 *cm*³ Nitrosoäthylurethan hinzugefügt und unter Eiskühlung im Laufe einer Stunde 8 *cm*³ 5prozentige äthylalkoholische Kalilauge eingetragen. Dann wurde nochmals dieselbe Menge Nitrosoäthylurethan und äthylalkoholische Lauge hinzugegeben. Nach fünfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Alkohol abgedunstet, der mit wenig Wasser versetzte Rückstand mit Äther aufgenommen und zur Entfernung des unveränderten Laudanins mehrmals mit Kalilauge ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0·27 *g* Äthyllaudanin als eine amorphe harzige Masse, übereinstimmend mit den Angaben von O. Hesse[2] über Äthyllaudanin aus Laudaninnatrium und Jodäthyl.

Zur Oxydation wurde das erhaltene Äthyllaudanin in 10 *cm*³ zehnprozentiger Schwefelsäure gelöst, 100 *cm*³ Wasser hinzugefügt und allmählich unter Umschütteln 50 *cm*³ wässeriges Kaliumpermanganat (1 *cm*³ enthielt 0·0173 *g* $KMnO_4$) bei Zimmertemperatur zutropfen gelassen. Der abgeschiedene Braunstein wurde nun durch schwefelige Säure in Lösung gebracht und das Gemisch im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther ausgezogen. Beim Abdestillieren das Äthers hinterblieb eine schwach gelb gefärbte krystallinische bei 158 bis 161° schmelzende Säure, die durch Lösen in wenig Lauge, Filtrieren, Wiederausfällen, Destillieren im evakuierten Röhrchen und Umlösen aus wenig wässerigem Äthylalkohol bei 164 bis 165° schmolz.

Diese Säure erwies sich identisch mit der noch nicht bekannten 3-Äthoxy, 4-methoxybenzoesäure, welche ich aus der nach R. Wegscheider[3] bequem erhältlichen Isovanillinsäure auf folgende Weise darstellte. Zunächst wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von 2 *g* Isovanillinsäure in 100 *cm*³ 96prozentigem Äthylalkohol 2·1 *g*

---

[1] H. v. Pechmann, Ber. Deutsch. chem. Ges., *31*, 2643 (1898).

[2] O. Hesse, Journ. f. pr. Chem., [2] *65*, 44 (1902).

[3] R. Wegscheider, l. c.

des noch nicht beschriebenen Isovanillinsäureäthylesters vom Schmelzpunkte 51 bis 52° erhalten.

0·1004 *g* gaben bei der Alkoxylbestimmung nach Zeisel 0·2370 *g* AgJ. Ber. für $C_6H_3(OH)(OCH_3)(COOC_2H_5)$ 0·2404 *g* AgJ.

0·5 *g* dieses Esters wurden mit einer Lösung von 0·06 *g* Natrium in 12 cm^3 96prozentigem Äthylalkohol und 2 cm^3 Jodäthyl $2^1/_2$ Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt und der nach dem Abtreiben des Alkohols erhaltene Rückstand mit verdünnter Lauge behandelt, wobei 0·45 *g* Äthylisovanillinsäureäthylester als Öl, welches bald krystallinisch erstarrte und dann bei 58 bis 60° schmolz, zurückblieb. Durch Lösen in Äthylalkohol und Versetzen mit Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 62°. Die Alkoxylbestimmung stimmt auf die erwartete Verbindung.

0·1188 *g* gaben hiebei 0·3689 *g* AgJ. Ber. für $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)(COOC_2H_5)$ 0·3734 *g* AgJ.

Durch Verseifen dieses Esters mit Kalilauge bekam ich leicht die bei 166° schmelzende Äthylisovanillinsäure.

0·1831 *g* gaben 0·4367 *g* AgJ. Ber. für $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)(COOH)$ 0·4386 *g* AgJ.

Der Mischschmelzpunkt der bei 164 bis 165° schmelzenden durch Oxydation von Äthyllaudanin erhaltenen Säure mit der synthetisch gewonnenen Äthylisovanillinsäure lag bei 165 bis 166°. Der Schmelzpunkt der Äthylisovanillinsäure liegt in der Nähe der Temperatur (165 bis 166°), bei welcher nach J. Herzig[1] die Diäthylprotocatechusäure schmilzt. Ich stellte diese Säure her, fand den Schmelzpunkt 165 bis 166°, doch den Mischschmelzpunkt mit Äthylisovanillinsäure zu 138 bis 140°, so daß eine Verwechslung beider Säuren ausgeschlossen erscheint. Die der Äthylisovanillinsäure isomere Äthylvanillinsäure, die seinerzeit von Tiemann[2] dargestellt worden ist, kommt ebenso wie die Veratrumsäure wegen des höher liegenden Schmelzpunktes nicht in Betracht.

---

[1] J. Herzig, Mon. f. Chem., *5*, 78 (1884).

[2] Tiemann, Ber. Deutsch. Chem. Ges., *8*, 1130 (1875).

Der Befund, daß beim Oxydieren von Äthyllaudanin Äthylisovanillinsäure entstand, erfuhr eine Bestätigung durch die Oxydation des Reaktionsproduktes von chlorkohlensaurem Äthyl und Laudanin.

Das durch zehn Minuten langes starkes Schütteln von 0·21 *g* Laudanin mit der fünffachen der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthylester und wässerigem Ätzkali erhaltene Produkt wurde zunächst durch Evakuieren bei mäßiger Temperatur vom chlorkohlensauren Äthyl befreit, dann stärker alkalisch gemacht, um Spuren unveränderten Laudanins aufzunehmen, und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abtreiben des Äthers hinterblieben 0·25 *g* einer harzigen Substanz, in welcher wegen der Nichtlöslichkeit in verdünnter Kalilauge die phenolische Hydroxylgruppe des Laudanins jedenfalls als Carbäthoxygruppe vorliegen mußte. Wegen ihrer geringen Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren wäre nicht unmöglich, daß auch der Stickstoff eventuell nach erfolgter Ringspaltung azyliert worden ist und seinen basischen Charakter verloren hat. Das rohe Reaktionsprodukt wurde in 30 cm^3 Eisessig gelöst, 5 cm^3 40prozentige Schwefelsäure hinzugefügt und dann langsam unter Umschütteln 70 cm^3 Kaliumpermanganat (1 cm^3 enthielt 0·0176 *g* $KMnO_4$) hinzutropfen gelassen. Nach dem Auflösen des Braunsteins durch schwefelige Säure wurde im Extraktionsapparate mit Äther erschöpft und die so erhaltene Äther-Essigsäurelösung zur Vermeidung einer Verseifung der darin gelösten Carbäthoxysäure im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eindunsten gelassen. Der Rückstand wurde mit verdünnter Kalilauge gut verrieben, vom Harz filtriert und dann angesäuert. Es fiel eine weiße flockige Masse aus, die bei 175 bis 178° schmolz und nach dem Lösen in wenig Azeton, Verdünnen mit Wasser und teilweisem Abdunsten im Vakuum Krystalle gab, die bei 185 bis 186° schmolzen.

Diese Säure ist identisch mit der Carbäthoxyisovanillinsäure (3-Carbäthoxy, 4-methoxybenzoesäure), die ich aus Isovanillinsäure darstellte.

0·4 *g* Isovanillinsäure wurden in 10 cm^3 *n*-Natronlauge gelöst und mit 1·2 cm^3 Chlorkohlensäureäthylester fünf

Minuten lang stark geschüttelt. Nach dem Entfernen des nicht angegriffenen Chloresters durch Äther oder Petroläther wurde die alkalische Lösung angesäuert und eine voluminöse flockige Masse gefällt, die nach dem Umlösen aus Azeton und Wasser bei 186 bis 187° schmolz.

0·1138 *g* gaben bei Verbrennung 0·2293 *g* CO_2 und 0·0478 *g* H_2O. Gef.: C 54·97, H 4·70%. Ber. für $C_{11}H_{12}O_6$ C 54·99, H 5·04%.

Der Mischschmelzpunkt dieser Verbindung, welche nach Darstellung und Analyse 3-Carbäthoxy, 4-methoxybenzoesäure sein muß, mit der bei 185 bis 186° schmelzenden aus dem carbäthoxylierten Laudanin erhaltenen Säure lag bei 186 bis 187°.

Zur Sicherstellung der gewonnenen Resultate stellte ich noch die isomere 4-Carbäthoxy, 3-methoxy, benzoesäure (Carbäthoxyvanillinsäure) her, welche glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 149 bis 150° bildet.

0·1489 *g* gaben bei der Verbrennung 0·2984 *g* CO_2 und 0·0662 *g* H_2O. Gef.: C 54·68, H 4·97%. Ber. für $C_{11}H_{12}O_6$ C 54·99, H 5·04%.

Diese Säure ist sowohl im Schmelzpunkt als auch in den sonstigen Eigenschaften verschieden vom Oxydationsprodukt des Carbäthoxylaudanins.

Durch Verseifen der durch Oxydation von Carbäthoxylaudanin erhaltenen Carbäthoxyisovanillinsäure mit wenig Kalilauge erhielt ich eine bei 250 bis 251° schmelzende Säure, welche nach dem Umlösen aus wenig heißem Wasser bei 251 bis 252° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit einer reinen bei 252 bis 253° schmelzenden Isovanillinsäure, die ich Herrn Professor Wegscheider verdanke, lag bei 252°.

Durch die Feststellung der Oxydationsprodukte der beschriebenen Laudaninabkömmlinge als Äthylisovanillinsäure, Carbäthoxyisovanillinsäure und Isovanillinsäure erscheint der Ort der Hydroxylgruppe im Laudanin experimentell festgelegt. Beim Aufarbeiten der Oxydationsprodukte verzichtete ich auf die Isolierung der Metahemipinsäure mit Rücksicht auf die geringe Menge, die größere Löslichkeit in Wasser, das sichere Auffinden derselben durch G. Goldschmiedt und die Überführung des Laudanins in Laudanosin durch O. Hesse.

Ich prüfte aber noch diese Angabe, indem ich 0·18 *g* Laudanin mit 1·5 *g* Nitrosomethylurethan und methylalkoholischer Kalilauge behandelte. Hierbei bekam ich 0·07 *g*, das ist 28 Prozent einer bei 115° schmelzenden Base, die nach dem Vermischen mit razemischem Laudanosin, das ich aus natürlichem Papaverin nach Pictet und Athanasescu herstellte, bei derselben Temperatur schmolz. Auch die Krystallform beider Basen war dieselbe. Demnach ist die Angabe von O. Hesse richtig.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 131

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung.

12. Über die Lage des Fumar-Maleinsäure-gleichgewichtes in der durchdringenden Radiumstrahlung und über die Wirkung von letzterer und von ultraviolettem Lichte auf wässerige Lösungen von Harnstoff, Benzoesäure und Ameisensäure[1]

Von

Anton Kailan

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1920)

Über die Lage des Fumar-Maleinsäure-Gleichgewichtes.

Vor sechs Jahren[2] wurde je eine wässerige Lösung von reiner Fumar- und reiner Maleinsäure der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung ausgesetzt, wobei das molare Leitvermögen der ersteren Säure eine Erhöhung, das der letzteren eine Erniedrigung erfuhr und der Titer beider Lösungen abnahm.

Um Anhaltspunkte über die Lage eines sich etwa einstellenden Gleichgewichtes zu bekommen, wurden nunmehr Lösungen von bekannten Gemischen beider Säuren bestrahlt, und zwar mit den gleichen Präparaten — »Kopf« und

[1] Die ausführliche Mitteilung erscheint in der Zeitschrift für phys. Chemie, *95*, 215 (1920).

[2] Diese Sitzungsberichte, 123. Bd., p. 1427 (1914), Mitteilungen des Radiuminstituts Nr. 60.

Nr. 17 — und in der gleichen Versuchsanordnung wie damals.

Nach 1078stündiger Einwirkung der von 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen des 110·4 *mg* Radiummetall in 392·8 *mg* Radium-Bariumchlorid enthaltenden Präparats Nr. 17 sank der Titer einer ursprünglich 0·02132 molaren (A_0) Fumar-Maleinsäurelösung auf $A_1 = 0{\cdot}02097$;[1] der aus dem bei drei verschiedenen Konzentrationen bestimmten molaren Leitvermögen berechnete Maleinsäuregehalt war von ursprünglich $M_0 = 24{\cdot}0$ Molekularprozenten auf $M_1 = 23{\cdot}8\,\%$ gesunken, wenn man annimmt, daß die Titerabnahme durch das Entstehen nichtleitender Verbindungen bedingt war, dagegen auf $M_2 = 23{\cdot}9\,\%$, wenn man die Titerabnahme auf das Entstehen von 3·3 % Akrylsäure (Akr.) zurückführt, so daß in 100 Molen des nach Abzug der letzteren Säure verbleibenden Fumar-Maleinsäuregemisches dann $M_3 = 24{\cdot}4\,\%$ vorhanden gewesen wären. Nach 2902 Stunden wurde $A_1 = 0{\cdot}02027$, $M_1 = 22{\cdot}6$, Akr. = 9·85, $M_2 = 23{\cdot}0$, $M_3 = 25{\cdot}5$ gefunden. Die Versuchstemperatur betrug dabei 6 bis 12°.

Nach 2082 stündiger Bestrahlung bei 10 bis 14° mit dem gleichen Präparat Nr. 17 wurde bei einer Lösung mit $A_0 = 0{\cdot}02132$, $M_0 = 40{\cdot}0$, $A_1 = 0{\cdot}01986$, $M_1 = 37{\cdot}5$, Akr. = 13·7, $M_2 = 36{\cdot}1$, $M_3 = 41{\cdot}8$ gefunden.

Nach 1078 stündiger Bestrahlung mit dem Präparat »Kopf« (80·5 *mg* Radiummetall in 118·7 *mg* Radium-Bariumchlorid) wurde in einer Lösung mit $A_0 = 0{\cdot}02132$, $M_0 = 48{\cdot}2$, $A_1 = 0{\cdot}02092$, $M_1 = 46{\cdot}9$, Akr. = 3·75, $M_2 = 46{\cdot}6$, $M_3 = 48{\cdot}4$ gefunden, nach 2902 Stunden $A_1 = 0{\cdot}02015$, $M_1 = 43{\cdot}7$, Akr. = 11·0, $M_2 = 42{\cdot}3$, $M_3 = 47{\cdot}5$. Die Versuchstemperatur betrug 6 bis 12°.

Nach 2232 stündiger Bestrahlung bei 10 bis 14° gleichfalls mit dem Präparate »Kopf« wurde in einer Lösung, deren $A_0 = 0{\cdot}02124$, $M_0 = 63{\cdot}8$ betragen hatte, $A_1 = 0{\cdot}01968$, $M_1 = 60{\cdot}1$, Akr. = 14·7, $M_2 = 57{\cdot}4$, $M_3 = 67{\cdot}3$ gefunden.

Titer und Leitvermögen der gleich lang vor Licht geschützt aufbewahrten Blindversuchslösungen waren innerhalb der

[1] Hier und im folgenden wurde nach vorhergehendem Auskochen titriert.

möglichen Versuchsfehler unverändert geblieben. Übereinstimmend mit den seinerzeitigen Beobachtungen bei den Lösungen der reinen Säuren werden also auch bei den Säuregemischen durchwegs Titerabnahmen gefunden, und zwar von etwa 5 bis 7% für 2000 bis 3000 stündige Bestrahlungen. Mit steigender Versuchstemperatur nimmt dieser Titerrückgang zu. Wäre letzterer durch Alkaliaufnahme aus dem Glase bedingt, so hätte der Glührückstand in einer bestrahlten Lösung elfmal größer sein müssen als der tatsächlich gefundene.

Die Gewichte der Abdampfrückstände der bestrahlten Lösungen stimmen innerhalb der bei den geringen Mengenverhältnissen großen Versuchsfehler mit der Annahme überein, daß der Titerrückgang nur auf Bildung der flüchtigen Akrylsäure zurückzuführen sei. Indessen trifft diese Annahme sicher nicht genau zu, da die schon seinerzeit beobachtete Reduktion ammoniakalischer Silberlösung durch die bestrahlten Lösungen auch hier bestätigt werden konnte. Ein einwandfreier Schluß auf die Lage des sich etwa einstellenden Gleichgewichtes läßt sich somit nicht ziehen.

Trifft aber obige Annahme annähernd zu, so würde sich bei sämtlichen Bestimmungen mit Ausnahme einer einzigen, wo sich eine geringe, die Versuchsfehler nicht übersteigende Abnahme der M_3 ergeben hatte, eine Zunahme des Maleinsäuregehaltes im Verhältnis zum Fumarsäuregehalt ergeben.

Daraus wäre, immer die angenäherte Richtigkeit obiger Annahme vorausgesetzt, der Schluß zu ziehen, daß die Lage des Gleichgewichtes in der Radiumstrahlung von der im Lichte der Quarzquecksilberlampe, wo sie bei gleicher Konzentration, aber 45 bis 50° bei 72% Maleinsäure gefunden wurde, nicht sehr verschieden sein dürfte.

Über die Einwirkung auf wässerige Harnstofflösungen.

Eine Lösung, die bei 25° 30·086 *g* Harnstoff in 501·04 cm^3 enthielt, wurde durch 1632 Stunden bei 2 bis 10° der Einwirkung der 1 *mm* Glas durchdringenden Strahlen des Präparates »Kopf« ausgesetzt. Danach waren weder der

Brechungsexponent noch das spezifische Gewicht in einer die möglichen Versuchsfehler übersteigenden Weise verändert.

Um Aufschluß zu bekommen über die Menge des bekanntlich aus Harnstoff in umkehrbarer Reaktion entstehenden Ammoniumcyanats, wurden auch Leitfähigkeitsmessungen bei 25° durchgeführt.

Das spezifische Leitvermögen in reziproken Ohm war von $9 \cdot 7 . 10^{-6}$ auf $84 \cdot 0 . 10^{-6}$ gestiegen, beim gleichlang aufbewahrten Blindversuche auf $73 \cdot 0 . 10^{-6}$.

Daraus berechnet sich mit Hilfe von Messungen über das Leitvermögen von Kaliumcyanatlösungen von bekannter Konzentration für den ursprünglichen Cyanatgehalt $x_0 = 0 \cdot 12 . 10^{-3}$ Mole im Liter und nach 1632 Stunden für den Radiumversuch $x = 0 \cdot 99 . 10^{-3}$ und für den Blindversuch $0 \cdot 87 . 10^{-3}$.

Bezeichnet man mit $A - x_0$ die zu Versuchsbeginn, mit $A - x$ die nach t-Stunden vorhandenen Mole Harnstoff im Liter, so wird $k = \frac{1}{t} \log \frac{A - x_0}{A - x}$, wenn wir die Gegenreaktion vernachlässigen ebenso wie dies Fawsitt[1] bei seinen bei 90·1°, beziehungsweise 99·2° ausgeführten Versuchen getan hat. Für den Radiumversuch erhalten wir dann $k = 2 \cdot 3 . 10^{-7}$, für den Blindversuch $2 \cdot 0 . 10^{-7}$. Bei letzterem dürfte die mittlere Versuchstemperatur aber eher etwas niedriger gewesen sein, so daß bei dem sehr großen Temperaturkoeffizienten, den gerade diese Reaktion hat, ein beschleunigender Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Harnstoffes in cyansaures Ammon nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Für molare Harnstofflösungen ergibt sich k bei 25° zu etwa $2 \cdot 2 . 10^{-6}$, bei 37° zu $12 . 10^{-6}$, somit findet man eine Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit für eine Temperaturerhöhung von 10°. Es kann also der von Fawsitt zwischen 90 und 99° gefundene hohe Temperaturkoeffizient von 3·6 für 10° bestätigt werden. Auch stimmen die eigenen Messungen mit den aus den Fawsitt'schen mit Hilfe dieses Temperaturkoeffizienten extrapolierten Werten gut überein. Ebenso kann

[1] Zeitschrift für phys. Chemie, *41*, 601 (1902).

die von Fawsitt bei 99° beobachtete Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Harnstoffkonzentration bestätigt werden, da k in viertelmolaren Harnstofflösungen bei 25° zu $2 \cdot 7 . 10^{-6}$ gefunden wurde. In den einzelnen Versuchsreihen sinken die k-Werte wegen der Vernachlässigung der Gegenreaktion.

Es werden auch noch Bestrahlungen mit der Quarzquecksilberlampe in der schon mehrfach beschriebenen Versuchsanordnung[1] vorgenommen. Bestrahlt wurden molare Lösungen, und zwar 75 cm^3 in einem Quarzkolben und gleichzeitig 65 cm^3 in einem farblosen Glaskolben. Beide waren mit Glashütchen bedeckt. Der Abstand von der Lampenmitte bis zur Kolbenmitte betrug etwa 6 cm. Nach der Bestrahlung wurde das verdunstete Wasser durch Wägung ermittelt (0·2 g beziehungsweise 0·1 g) und vor der Bestimmung der Leitfähigkeit (bei 25°) und des spezifischen Gewichtes ersetzt.

Nach 48stündiger Bestrahlung bei einer mittleren Temperatur von etwa 37° ergab sich aus der Messung des Leitvermögens sowohl bei der im Glas als auch bei der im Quarz bestrahlten Lösung $k = 14 \cdot 10^{-6}$. Das Leitvermögen unterschied sich also nicht wesentlich von dem bei gleicher Temperatur, aber bei Lichtabschluß gefundenen ($12 . 10^{-6}$). Es wirkt somit unter den Versuchsbedingungen weder sichtbares noch ultraviolettes Licht wesentlich beschleunigend auf die Harnstoffumwandlung. Auch die Dichten der bestrahlten Lösungen waren innerhalb der möglichen Versuchsfehler unverändert geblieben.

Gegenüber ammoniakalischer Silberlösung in der Hitze zeigte bei gleichzeitig unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführten Proben die mit dem Radiumpräparate bestrahlte Lösung ein stärkeres Reduktionsvermögen als die mit der Quecksilberlampe bestrahlten Lösungen, von letzteren reduzierte die im Quarzgefäß stärker als die im Glasgefäß, diese wieder stärker als eine nicht bestrahlte, fünf Wochen lang in einem farblosen Glaskolben im zerstreuten Tageslichte aufbewahrte Lösung.

---

[1] Diese Sitzungsber. 128. Bd., 831 (1919), Mitteilungen des Radiuminstituts Nr. 119.

Über die Einwirkung auf wässerige Lösungen von Ameisensäure und Benzoesäure.

1. Ameisensäure.

A. Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe.

Werden 75 cm^3 einer wässerigen Ameisensäurelösung, die $A_0 = 0{\cdot}1001$ Grammäquivalente im Liter enthält, durch $t = 27$ Stunden in einem bedeckten Quarzkolben mit einer Quarzquecksilberlampe so bestrahlt, daß der Abstand von der Lampenmitte bis zur Kolbenmitte $6{\cdot}5$, die kürzeste Luftschicht zwischen Lampe und Kolben $2{\cdot}7$ *cm* beträgt, die Netzspannung 220 Volt, die Stromstärke $2{\cdot}2$ Ampère, der Vorschaltwiderstand 68 Ohm, so sinkt A_t auf $0{\cdot}0883$, entsprechend $75 . \frac{A_0 - A_t}{t} = 33 \cdot 10^{-3}$. Die gleiche Lösung, gleich lang in ungefähr gleichem Abstande in einem Glaskolben bestrahlt, zeigt $A = 0{\cdot}0998$. Die Titerabnahme im letzteren Falle ist, wie durch einen bei Lichtabschluß ausgeführten Versuch gezeigt werden kann, ausschließlich auf Verflüchtigung der Ameisensäure mit den Wasserdämpfen zurückzuführen. Für $A_0 = 0{\cdot}02490$ findet man unter den obigen Umständen im Quarzkolben nach 27 Stunden $A_t = 0{\cdot}01995$. Die Titerabnahme wächst also langsamer als die Ameisensäurekonzentration, da im letzteren Falle $75 . \frac{A_0 - A_t}{t} = 14 \cdot 10^{-3}$ gefunden wird.

Eine andere Ameisensäurelösung mit $A_0 = 0{\cdot}0998$ gibt nach $159{\cdot}8$ stündiger Bestrahlung $A_t = 0{\cdot}0353$, die so erhaltene Lösung gibt nach weiterer $47{\cdot}1$ stündiger Bestrahlung $A_t = 0{\cdot}0232$, während eine frische Ameisensäurelösung mit $A_0 = 0{\cdot}0356$ nach $47{\cdot}1$ stündiger Bestrahlung $A_t = 0{\cdot}0245$ gibt, so daß also bei der Bestrahlung keine die Zersetzungsgeschwindigkeit beschleunigenden oder merklich verzögernden Produkte entstehen.

Die vorstehend angeführten Ameisensäurelösungen waren mit ausgekochtem Wasser von einer spezifischen Leitfähigkeit von $1{\cdot}45.10^{-6}$ reziproken Ohm bei 25° bereitet worden. Daß aber Luft und Kohlensäuregehalt hier keine Rolle spielen,

erkennt man daraus, daß mit nicht ausgekochtem Wasser bereitete Ameisensäurelösungen die gleiche Zersetzungsgeschwindigkeit ergeben.

Um zu sehen, wie weit die Wirksamkeit der Lampe konstant geblieben war, wurden schließlich wieder 75 cm^3 mit obigem ausgekochten Wasser bereiteter Lösung mit $A_0 = 0{\cdot}1007$ durch $41{\cdot}7$ Stunden bestrahlt, worauf sich $A_t = 0{\cdot}0865$, $75 \cdot \frac{A_0 - A_t}{t} = 26 . 10^{-3}$ ergab, gegenüber dem zuerst gefundenen Werte (33) betrug somit die Abnahme nach zusammen mehr als 300-stündiger Brenndauer etwa 20%. Für $A_0 = 0{\cdot}2134$ wurde nach 28 Stunden $A_t = 0{\cdot}2008$, $75 . \frac{A_0 - A_t}{t} = 34 . 10^{-3}$ gefunden, es war somit die Absorption der für die Zersetzung hier wirksamen Strahlen, deren Wellenlänge, nach dem negativen Ergebnis der Bestrahlung im Glasgefäße zu schließen, zwischen $0{\cdot}34$ und $0{\cdot}22\,\mu$ liegen mußte, schon in zehntelnormalen Ameisensäurelösungen recht weitgehend.

Bei sämtlichen bestrahlten Lösungen hatte die aus dem molaren Leitvermögen abgeleitete Dissoziationskonstante innerhalb der möglichen Versuchsfehler den für Ameisensäure gültigen Wert beibehalten. Es war somit aus der Ameisensäure keine Oxalsäure entstanden und die seinerzeit[1] bei der Bestrahlung von Toluol in Gegenwart von Wasser beobachtete Oxalsäure muß somit entweder direkt aus Toluol oder aus Benzoesäure entstanden sein.

Die Abnahme der Dichten der bestrahlten Lösungen ist, falls man nur die Differenzen gegenüber der Dichte von reinem Wasser berücksichtigt, prozentuell ungefähr ebenso groß wie die Abnahme des Säuretiters. Letztere dürfte hauptsächlich auf Zersetzungen im Sinne der Gleichungen $HCOOH = CO_2 + H_2$ und $HCOOH = CO + H_2O$ zurückzuführen sein.[2]

---

[1] Diese Sitzungsber. 128. Bd., 831 (1919), Mitteilungen des Radiuminstitutes Nr. 119.

[2] Vgl. D. Berthelot und H. Gaudechon, Comptes rendus, *151*, 478, 1349.

B. Bestrahlung mit Radiumpräparaten.

Durch 1632stündige Einwirkung bei 2 bis 8° der von 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen des Präparates Nr. 17 auf eine wässerige Ameisensäurelösung mit $A_0 = 0 \cdot 1044$ Molen im Liter nimmt der Gehalt auf $A = 0 \cdot 1017$ ab, während die aus dem gefundenen Leitvermögen berechnete Dissoziationskonstante unverändert bleibt. Es entsteht also aus der Ameisensäure auch in der durchdringenden Radiumstrahlung keine Oxalsäure und anscheinend auch keine andere Säure als etwa Spuren von Kohlensäure. Die Analyse des Bariumsalzes stimmt für ameisensaures Barium.

Dichte und Brechungsexponent der bestrahlten Lösung stimmen innerhalb der möglichen Versuchsfehler mit den entsprechenden Werten beim Blindversuche überein.

2. Benzoesäure.

A. Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe.

Bei der Bestrahlung von wässerigen Benzoesäurelösungen in Quarzgefäßen mit der Quecksilberlampe in der gleichen Versuchsanordnung wie bei den Ameisensäurelösungen trat stets neben Gelbfärbung auch eine Erhöhung der molaren Leitfähigkeit ein. Aus letzterer wurde die Dissoziationskonstante (k) so als läge reine Benzoesäure vor berechnet und daraus nach der Mischungsregel mit den k-Werten $6 \cdot 5 . 10^{-5}$, beziehungsweise $2 \cdot 09 . 10^{-4}$ für die reine Benzoe-, beziehungsweise Ameisensäure der Gehalt an letzterer.

Auf diese Weise erhält man, wie Leitfähigkeitsmessungen mit nicht bestrahlten Mischungen von Benzoesäure und Ameisensäure bekannter Zusammensetzung zeigen, noch bis zu einem Ameisensäuregehalte von 9 Äquivalentprozenten angenähert richtige Werte.

Nach 22·5stündiger Bestrahlung einer ursprünglich $A_0 = 0 \cdot 02912$ normalen Benzoesäurelösung, für welche $k . 10^5$ bei dieser, der halben und der viertel Konzentration zu 6·55, 6·66 und 6·75 gefunden worden war, erhält man nach Ersatz des verdunsteten Wassers $A_t = 0 \cdot 02918$, $k . 10^5 = 7 \cdot 04$, 7·00, 7·05, entsprechend 3·8, 3·5 und 3·8% Ameisensäure (Am.).

In einer Lösung mit ursprünglich $A_0 = 0 \cdot 02568$, $k.10^5 = 6 \cdot 61$, $6 \cdot 69$, $6 \cdot 75$ findet man nach 47 stündiger Bestrahlung $A_t = 0 \cdot 02573$, $k.10^5 = 8 \cdot 25$, $8 \cdot 09$, $7 \cdot 76$ entsprechend $12 \cdot 1$, $11 \cdot 0$ und $8 \cdot 8$ Am.

Nach 54 stündiger Bestrahlung einer Lösung mit ursprünglich $A_0 = 0 \cdot 01412$, $k.10^5 = 6 \cdot 57$, $6 \cdot 54$, $6 \cdot 58$ findet man $A_t = 0 \cdot 01415$, $k.10^5 = 7 \cdot 18$, $7 \cdot 11$ entsprechend $4 \cdot 2$ und $4 \cdot 7$ Am, während die gleiche Lösung, gleichlang im Glasgefäße bestrahlt, $A_t = 0 \cdot 01415$, $k.10^5 = 6 \cdot 39$, $6 \cdot 40$ gab und überdies farblos geblieben war. Es kommen also für die Zersetzung der Benzoesäure nur Strahlen von geringerer Wellenlänge als $0 \cdot 34\,\mu$ in Betracht.

Im zweiten der hier angeführten Versuche zeigen die berechneten Ameisensäurekonzentrationen einen stark absteigenden Gang, und zwar auch dann, wenn man die genaue Rechnung unter Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der Dissoziation für ein Benzoesäure-Ameisensäuregemisch durchführt.

Es kann daher die Annahme, daß nur ein solches vorlag, nicht mehr mit genügender Genauigkeit zutreffen, vielmehr muß noch eine dritte Säure vorhanden gewesen sein. Es wurden nun zu Vergleichszwecken die Leitfähigkeiten von Benzoesäure-Ameisensäure- und Oxalsäuregemischen bekannter Zusammensetzung gemessen und daraus in gleicher Weise wie oben die k und Am. berechnet. Auch sie weisen einen stark absteigenden Gang auf. Durch Intrapolation kann man die bestrahlte Lösung des zweiten Versuches als bestehend aus 93% Benzoesäure, $5^1/_2$ bis 5% Ameisensäure und $1^1/_4$ bis $1^1/_2$% Oxalsäure annehmen.

Nun wurde seinerzeit[1] bei etwa ebensolanger Bestrahlung von Toluol in Gegenwart von Wasser in einem nur wenig kleineren Lampenabstande ein $0 \cdot 024$ normales Säuregemisch erhalten, das nur zu zirka 44% aus Benzoesäure, dagegen zu rund 36% aus Ameisensäure und zu etwa 20% aus Oxalsäure bestanden haben dürfte.

---

[1] Diese Sitzungsber. 128. Bd., 831 (1919), Mitteilungen des Radiuminstitutes Nr. 119.

Im Hinblick auf die sehr viel geringere Zersetzung, die, wie obiger Versuch zeigt, ursprünglich reine Benzoesäure in wässerige Lösung erfährt, wird man schließen müssen, daß ein Teil der bei dem Toluolversuche vorgefundenen Ameisensäure und Oxalsäure direkt aus dem Toluol und nicht sekundär aus primär gebildeter Benzoesäure entstanden ist.

Weder die Dichten noch die Brechungsexponenten der bestrahlten Lösungen wiesen gegenüber den entsprechenden Werten der nicht bestrahlten Lösungen die möglichen Versuchsfehler übersteigende Unterschiede auf. Zwischen dem Gewichte des Bariumsalzes aus der bestrahlten und dem aus der nichtbestrahlten Lösung war kein Unterschied zu erkennen, was bei den geringen Mengen und dem Umstande, daß auch ersteres zu etwa 93% aus Bariumbenzoat bestanden haben mußte, nicht weiter auffallend war, zumal das Bariumsalz aus der bestrahlten Lösung noch gelb war und somit noch organische Verunreinigungen enthalten haben mußte. Alle im Quarzkolben bestrahlten Lösungen reduzierten ammoniakalische Silberlösung augenblicklich schon in der Kälte, es mußte also außer Ameisensäure[1] noch eine andere reduzierende Substanz entstanden sein. Auch der Verbrauch an Permanganat in schwefelsaurer Lösung bis die Rötung langsamer zu verschwinden begann, war bei den bestrahlten Lösungen sehr viel größer als bei den nichtbestrahlten.

Im Gegensatz zur Ameisensäure sehen wir, daß bei der Benzoesäure die Zersetzungsgeschwindigkeit, als deren Maß wir in erster Linie die in der oben besprochenen Weise berechneten Ameisensäurekonzentrationen annehmen können, rascher zunimmt als die Konzentration. Verdoppelung der letzteren bedingt etwa Vervierfachung der Zersetzungsgeschwindigkeit.

B. Bestrahlung mit Radiumpräparaten.

Eine Lösung mit ursprünglich $A_0 = 0{\cdot}01412$, $k.10^5 = 6{\cdot}57$, $6{\cdot}54$, $6{\cdot}58$ wurde durch 2302 Stunden bei 2 bis 8° der Einwirkung der von 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen des

---

[1] Die beim Eindampfen der bestrahlten Lösungen schon an ihrem stechenden Geruch zu erkennen war.

Präparates Nr. 17 ausgesetzt. Die Lösung war noch stärker gelb geworden als die zwei Tage lang mit der Quecksilberlampe bestrahlten Lösungen und reduzierte ebenso wie diese schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, während die farblos gebliebene Lösung des Blindversuches kein Reduktionsvermögen zeigte. Gegenüber letzterer war auch ein sehr viel stärkerer Verbrauch von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zu beobachten. Der Brechungsexponent war unverändert geblieben, die Dichte zeigte nur eine geringfügige, die möglichen Versuchsfehler nicht übersteigende Erhöhung.

Der Titer hatte sich etwas erhöht, da A_t nunmehr $= 0{\cdot}01439$ gefunden wurde gegenüber $0{\cdot}01416$ beim Blindversuche. Während bei letzterem $k.10^5$ praktisch unverändert zu $6{\cdot}32$, $6{\cdot}42$, $6{\cdot}30$ gefunden wurde, ergab sich beim Radiumversuche $k.10^5 = 11{\cdot}32$, $10{\cdot}44$, $9{\cdot}43$, entsprechend $33{\cdot}9$, $27{\cdot}4$, $20{\cdot}4$ Am. oder nach der früher erwähnten genaueren Weise berechnet $34{\cdot}1$, $28{\cdot}7$, $22{\cdot}4\%$ Ameisensäure.

Sowohl die nach der einen als auch die nach der anderen Art berechneten Ameisensäuremengen zeigen einen stark absteigenden Gang, was beweist, daß die Annahme, es läge nur ein Benzoesäure-Ameisensäuregemisch vor, hier ebensowenig zutrifft wie bei der oben besprochenen mit der Quecksilberlampe bestrahlten Lösung. Es muß auch hier noch eine stärkere Säure, also zweifellos die Oxalsäure entstanden sein. Durch Vergleich mit der Leitfähigkeit von Benzoesäure-Oxalsäure-Ameisensäurelösungen bekannter Zusammensetzung findet man, daß die mit dem Radiumsalze bestrahlte Lösung etwa 5 Äquivalentprozente Oxalsäure und etwa 10 bis 12 Äquivalentprozente Ameisensäure enthalten haben dürfte.

Das Gewicht des aus der bestrahlten Lösung gewonnenen Bariumsalzes war etwas größer als sich für Bariumbenzoat berechnete. Da der Titer zugenommen hatte und zweifellos die schon an ihrem Geruche beim Eindampfen der nicht neutralisierten Lösung erkennbare Ameisensäure entstanden war, wäre das Gegenteil zu erwarten gewesen. Es mußten also auch noch unter der Mitwirkung des Luftsauerstoffes

nichtsaure, nichtflüchtige organische Substanzen entstanden sein, worauf auch die Gelbfärbung und das Reduktionsvermögen deuteten.

Die schon in einer beträchtlichen Anzahl von Fällen gemachte Beobachtung, daß die durchdringenden Radiumstrahlen analoge Wirkungen wie das Quarzglasultraviolett hervorbringen, kann auch hier wieder bestätigt werden. Während aber z. B. bei der Ameisensäurelösung unter den Versuchsbedingungen eine etwa sechsstündige Bestrahlung mit der Quecksilberlampe die gleiche Zersetzung hervorgerufen hätte wie die 1632 stündige Einwirkung der von 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen eines 110 *mg* Radiummetall enthaltenden Präparates, war bei der Benzoesäurelösung, wenn man die in der besprochenen Weise berechneten Ameisensäuremengen als Maß annimmt, nach 54 stündiger Bestrahlung erst etwa ein Sechstel der Wirkung erzielt, die ein 110 *mg* Radiummetall enthaltendes Präparat in 2300 Stunden hervorbrachte. Haben wir also bei der Ameisensäure das Verhältnis von etwa 270 : 1, so ist es bei der Benzoesäure etwa 7 oder 8 : 1.

Bei der seinerzeitigen Untersuchung der Produkte die eine nahezu zweijährige Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Toluol bei Gegenwart von Wasser ergeben hatte, konnte in dem erhaltenen Säuregemische nur Benzoesäure und Ameisensäure nachgewiesen werden. Da aus den nunmehrigen Versuchen hervorgeht, daß erstere Säure in dieser Strahlung zweifellos auch etwas Oxalsäure entstehen läßt, so muß letztere auch in dem aus Toluol schließlich erhaltenen Säuregemische vorhanden gewesen sein. Dadurch erklärt sich auch der freilich nur geringe, die möglichen Versuchsfehler nicht erreichende absteigende Gang, den die ähnlich wie hier aus der Leitfähigkeit berechneten Prozentgehalte an Ameisensäure mit sinkender Gesamtkonzentration aufwiesen.

Für die Bildung der Ameisensäure und der Oxalsäure aus der Benzoesäure liegt wohl die Annahme einer bimolekularen Reaktion zwischen je zwei von den hier wirksamen Radiumstrahlen entsprechend beeinflußten Molekeln der letzteren Säure am nächsten. Da aber die Zahl dieser Molekeln bei genügender Menge und Reichweite der wirksamen Strahlen der

Benzoesäurekonzentration proportional sein muß, so folgt die Proportionalität der Bildungsgeschwindigkeit dieser beiden ersteren Säuren mit dem Quadrate der Benzoesäurekonzentration.

Berechnet man auf Grund dieser Annahme und der Zusammensetzung der nach 2300 stündiger Bestrahlung erhaltenen Lösung die im Wasser-Toluolversuche, also nach mehr als 16000 stündiger Bestrahlung, zu erwartenden relativen Mengen der drei Säuren, so erhält man gegen 74% Benzoesäure, 18% Ameisensäure und 9% Oxalsäure.

Diese Zahlen sind für die beiden ersteren Säuren, wenn man annimmt, daß außerdem noch etwa die Hälfte obiger Ameisensäuremenge direkt aus dem Toluol entsteht, wohl möglich, dagegen für die Oxalsäure mindestens um das Dreifache zu hoch. Man wird also ein noch rascheres Ansteigen der Bildungsgeschwindigkeit der Oxalsäure als mit dem Quadrate der Benzoesäurekonzentration annehmen müssen oder eine besondere Begünstigung des Entstehens der Oxalsäure bei der Bestrahlung einer Lösung von ursprünglich reiner Benzoesäure gegenüber den Verhältnissen beim Wasser-Toluolversuche, wo ja zwei flüssige Phasen vorlagen.

Oxalsäurebildung durch eine Reaktion zwischen Benzoesäure und Ameisensäure kommt nicht oder doch nur in ganz untergeordnetem Maße in Betracht, sonst hätte, wie man sich durch eine Überschlagsrechnung überzeugen kann, beim Wasser-Toluolversuche sehr viel mehr Oxalsäure entstehen müssen als bei dem hier mit ursprünglich reiner Benzoesäurelösung ausgeführten.

Werden 100 cm^3 gewöhnliches destilliertes Wasser in der gleichen Versuchsanordnung durch 2300 Stunden der Einwirkung der von 1 *mm* Glas durchgelassenen Strahlen des Präparates »Kopf« ausgesetzt, so steigt das spezifische Leitvermögen bei 25° von $2 \cdot 42.10^{-6}$ reziproke Ohm auf $2 \cdot 56.10^{-6}$. Die Alkaliaufnahme aus dem Glase spielt also bei den Versuchen keine Rolle und beeinträchtigt nicht die aus der Änderung des Leitvermögens der bestrahlten Lösungen gezogenen Schlüsse.